ADHESIVOS

Importancia en la industria, la investigación y el desarrollo de nuevos productos

Ricardo Martínez Sánchez



EDUNIV
Editorial Universitaria

ADHESIVOS

Ricardo Martínez Sánchez

ADHESIVOS

Importancia en la industria, la investigación y el desarrollo de nuevos productos



Martínez Sánchez, Ricardo, autor.

Adhesivos : Importancia en la industria, la investigación y el desarrollo de nuevos productos / Ricardo Martínez Sánchez. – La Habana: Editorial Universitaria, 2024.

v, 227 páginas: (112 figuras, 20 esquemas y 20 tablas). – PDF Interactivo. –21 x 29,7 cm (A4).

ISBN 978-959-16-5116-7

1. Química de los polímeros. 2. Enseñanza superior, estudios avanzados. I. Título.

CDD 540.7 – THEMA PNNP; JNM; 1KJC; 4CT

Arbitrado por expertos del Consejo Científico de la *Cátedra Infotecnológica Francisco Lee Tenorio.*

Diseño de interior y edición: Dr. C. Raúl G. Torricella Morales. Diseño de la cubierta: A.M.T.M.









Tabla de contenidos

Índice de figuras

Índice de Tablas

Índice de esquemas

Prefacio

Este libro está dedicado a la enseñanza de los adhesivos dentro de la carrera de licenciatura en química. Presenta los aspectos fundamentales de esta materia con un enfoque químico y no pretende ser un compendio de todos los adhesivos existentes. Se presentan algunos de los adhesivos que endurecen por procesos físicos y otros que lo hacen por reacciones químicas, como los del tipo epoxi, acrílicos y poliuretanos.

En su contenido se incluyen dos capítulos que sirven de apoyo al tema principal. Uno dedicado a los aspectos básicos de los polímeros y otro a la tensión superficial.

A través de estas páginas, se busca brindar a los estudiantes de química una base sólida en el conocimiento de los adhesivos, sus propiedades y aplicaciones en diversos campos.

Espero que este libro sea una herramienta útil para comprender la importancia de los adhesivos en la industria, la investigación y el desarrollo de nuevos materiales. Agradezco a todos aquellos que han contribuido a la creación de esta obra y confío en que sea de gran utilidad para quienes se adentren en el fascinante mundo de los adhesivos.

Ricardo Martínez Sánchez, 2024

1 Introducción a los adhesivos

Un adhesivo es un material que permite unir dos objetos sin utilizar medios mecánicos, como pernos, tornillos y remaches, o cualquier tipo de soldadura.

Según la historia sobre la unión adhesiva presentada por Fay[1], el uso de los adhesivos se remonta a la prehistoria. Estudios arqueológicos revelan que hace 80 000 años los hombres de Nearthendal emplearon un pegamento derivado de la brea de abedul procesada y hace 40 000 años unieron los mangos de sus herramientas con betún calentado. Alrededor de 8 000 años atrás *Homo sapiens* empleaba un material a base de colágeno, que se supone obtuvieron de la piel de animales. El betún fue utilizado en muchos lugares durante la Antigüedad. También se emplearon las resinas de los árboles, albúmina, cera, almidón. El uso gradual de los adhesivos se fue extendiendo en lo geográfico y en el tiempo. Los adhesivos tuvieron un gran impacto en el diseño y fabricación de muebles. En el siglo XIX los fabricantes comenzaron a depender exclusivamente de los adhesivos para garantizar la calidad y seguridad de las uniones. El siglo XX marca un cambio muy importante para los pegamentos pues se pasa de los adhesivos naturales, provenientes de los reinos animal y vegetal, a los sintéticos, basados en la química de los polímeros.

El desarrollo de los conocimientos sobre los polímeros llevó aparejado el de los adhesivos. Así el polímero obtenido por la condensación del fenol y el formaldehido encontró una aplicación muy importante como pegamento para la fabricación del *plywood*. Igual aplicación correspondió también al producto de la condensación de la urea con el formaldehido. A partir de 1940 se usaron como adhesivos los polímeros nitrilo-fenólico, vinil-fenólico, acrílicos y poliuretanos. En los años 50 se produjeron los pegamentos epoxídicos, cianoacrílicos y anaeróbicos. En los 60 la poliimida, el polibeximidazol y la poliquinoxilina y en 1970, los acrílicos de segunda generación. En los 80, los adhesivos termofusibles (*hot-melt*). Actualmente se sigue aplicando la ciencia en función de la obtención de nuevos adhesivos.

Hoy en día los adhesivos están presentes en cualquier industria y en la vida cotidiana. Se usan desde el montaje de estructuras sometidas

a grandes esfuerzos, como un avión, sustituyendo las uniones mecánicas y térmicas, hasta en la unión de sustratos finos y relativamente débiles como el papel, o fuertes pero frágiles como el vidrio.

1.1 Los polímeros empleados en los adhesivos

Para la producción de adhesivos se emplean tanto polímeros naturales como sintéticos, aunque predominan los últimos.

Los pegamentos naturales se derivan del reino animal y del vegetal. El más importante de los primeros es la cola animal, obtenida a partir del colágeno, y el almidón del segundo.

Algunos derivados de la celulosa sirven de base para la fabricación de adhesivos semisintéticos (capítulo 7).

A partir de los polímeros sintéticos se obtiene la mayor parte de los adhesivos que pueden funcionar por diferentes vías, entre ellas:

- Polímeros vinílicos en disolución o en dispersiones acuosas, como el poli(acetato de vinilo) (capítulo 8).
- Monómeros vinílicos que polimerizan *in situ*, como el cianoacrilato de metilo (capítulo 10).
- Polimerización y reticulación in situ de la mezcla de dos componentes (capítulo 9).

Los adhesivos más resistentes son los basados en la reticulación de los polímeros.

La selección de un adhesivo depende principalmente de la naturaleza de las superficies que se desean pegar y de las condiciones físicas y químicas a las que se someterá la unión. La mayoría de los adhesivos tiene usos industriales y domésticos y se presentan en distintos formatos como:

1 La disolución de un polímero.

2 La dispersión acuosa de un polímero.

3 Un polímero o un copolímero que se funde para aplicarlo.

4 La mezcla de dos componentes que polimerizan in situ.

5 Un monómero que polimeriza in situ.

1. La disolución de un polímero. Es la formulación más simple. La unión del papel y el cartón se logra con una disolución acuosa de dextrina que tiene un comportamiento tixotrópico y se convierte en una pasta cuando se almacena. La reparación de muchos objetos en el hogar se puede efectuar con un pegamento de nitrocelulosa disuelto en acetato de amilo (figura 1.1)



Fig. 1.1 Pegamento de nitrocelulosa disuelto en acetato de amilo

2. La dispersión acuosa de un polímero. Se prefieren a los pegamentos que emplean disolventes orgánicos, que son tóxicos. El ejemplo más popular es el de la dispersión acuosa del poli(acetato de vinilo) que se usa en carpintería para la unión de las piezas de madera que conforman un mueble u otro ensamblado (ver figura 1.2). Se usa también en el hogar para pegar papel, cartón y diversos objetos.



Fig. 1.2 Pegamento de poli(acetato de vinilo) en dispersión acuosa

3. Un polímero o un copolímero que se funde para aplicarlo. Es un adhesivo termoplástico que no se aplica en disolución sino en el estado fundido sobre la superficie que se desea pegar. Se conoce como pegamento termofusible (*hot melt*). Entre ellos se tienen los copolimeros del etileno con el acetato de vinilo, conocidos como EVA; las poliolefinas; las poliaminas; los poliesteres y otros. En la figura 1.3 se muestra una de las formas en que se aplica mediante una pistola que funde una barra del polímero o copolímero.



Fig. 1.3 Aplicación de un pegfamento termofusible mediante una pistola de calentamiento

4. La mezcla de dos componentes que polimerizan in situ. El más popular es el pegamento epoxídico (figura 1.4) donde un componente es un diepoxi formado por la condensación de la epiclorhidrina con el bisfenol A en presencia de hidróxido de sodio y el otro un endurecedor (catalizador), que puede ser una diamina u otro compuesto que pueda reaccionar con los grupos epoxi para dar un polímero reticulado.



Fig. 1.4 Pegamento epoxidico envasado en una jeringuilla doble que separa el componente epoxídico del catalizador y permite la dosificación de cantidades iguales de los dos componentes.

5. Un monómero que polimeriza in situ. El más representativo es el cianoacrilato de metilo (ver figura 1.5) que polimeriza rápidamente por la acción catalítica de las trazas de agua existentes en las superficies que se unirán.



Fig. 1.5 Pegamento de cianoacrilato de metilo.

1.2 Formas apropiadas de realizar una unión adhesiva

Antes de aplicar un adhesivo es absolutamente necesario limpiar con esmero las superficies de los sustratos (capitulo 5). Hay que cerciorarse de que el adhesivo moja la superficie de los sustratos (capitulo 4). Después de aplicar el adhesivo se debe presionar las partes que se

unen para garantizar el contacto íntimo del adhesivo con los sustratos y esperar el tiempo indicado para la cura del adhesivo.

Para obtener un buen resultado se requiere no solo que el adhesivo sea resistente sino que también el diseño de la junta adhesiva sea el correcto. La figura 1.7 ilustra la forma adecuada de realizar la unión.

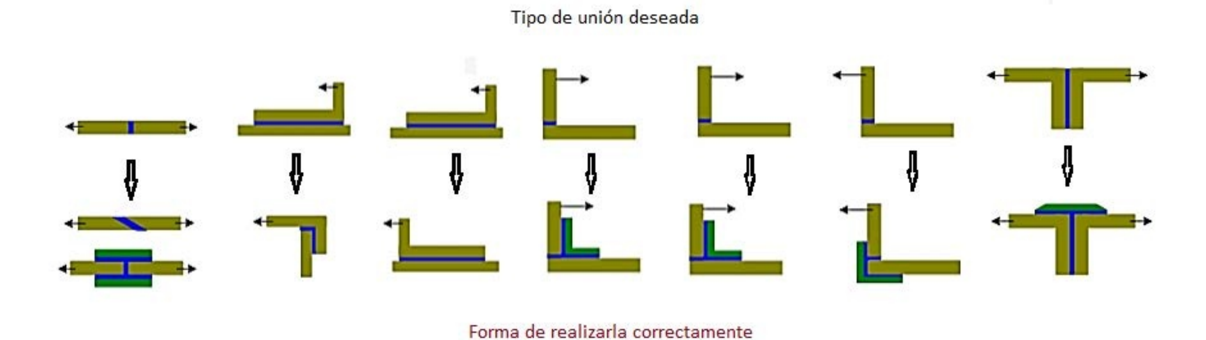


Fig. 1.6 Maneras correctas de formar una estructura usando un adhesivo. El adhesivo aparece en azul. Las saetas indican la dirección de las fuerzas aplicadas. (Modificación del esquema en http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=adhesive_joints&s=adhesives)

La unión adhesiva debe soportar diferentes tipos de esfuerzos mecánicos (capitulo 6) que se ilustran en la figura 1.8. Estos son compresión, tensión cizalla, doblado, torsión y en dependencia del tipo de sustrato el despegue se denomina “separación” si los dos sustratos son rígidos y “pelado” si uno de ellos es flexible.

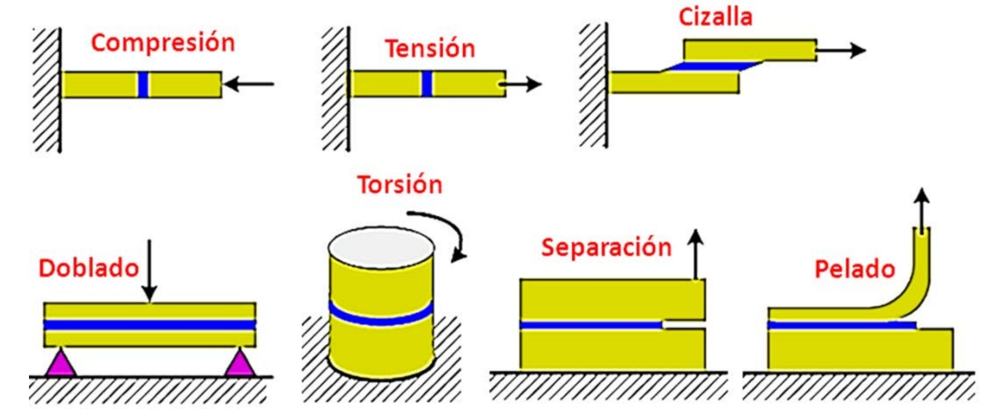


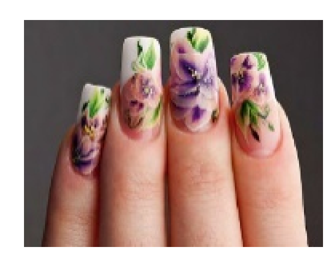
Fig. 1.7 Tipos de esfuerzos a los que puede estar sometida una junta. El adhesivo aparece en azul. Las saetas indican la dirección de las fuerzas aplicadas. (Modificación del esquema en http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=adhesive_joints&s=adhesives)

1.3 Ventajas y limitaciones del uso de los adhesivos

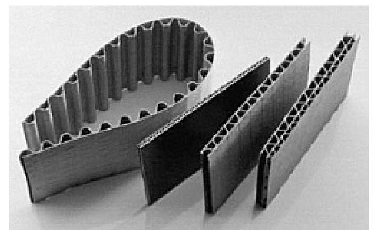
Las ventajas que ofrecen los adhesivos superan sus limitaciones. Las principales ventajas son:




- Unir materiales tanto de la misma o diferente naturaleza como de espesores disímiles.



- Pegar materiales que no se pueden unir mecánicamente.
- Permitir la fabricación de formas complejas impracticables por otros métodos de unión.




- La realización de ensamblados de manera rápida y económica.



- Lograr la distribución uniforme de las tensiones existentes sobre las interfaces unidas.
- Reducir el peso de las estructuras mediante la eliminación de los sujetadores mecánicos.

- Amortiguar las vibraciones a las que está sometida la estructura.
- Prevenir y reducir la corrosión galvánica de los metales unidos.
- Proporcionar aislamiento térmico y eléctrico a los sustratos unidos.

Las limitaciones de los adhesivos dependen de su naturaleza y de sus aplicaciones, ellas son:

— La necesidad de limpiar las superficies.

— Los tiempos de curado largos de algunos adhesivos.

— Los límites de la temperatura de servicio.

— Las pérdidas de sus propiedades con el tiempo de servicio.

— La toxicidad de los vapores que pueden producirse durante el ensamblado y el uso de la estructura

— La tendencia a la deformación de muchos adhesivos cuando se someten a la acción de una carga constante.

Bibliografía

1. Fay, P. A., A history of adhesive bonding. In *Adhesive Bonding*, Elsevier: 2021; pp 3-40.

2 Polímeros: Aspectos básicos

2.1 Monómeros y polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de un gran número (10 a 10^5) de moléculas pequeñas llamadas ***monómeros***. El mecanismo de reacción por el que se unen los monómeros depende de su estructura química. Si consideramos los monómeros

$H_2C{=}CH_2$
Etileno

$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$
ácido 6-aminohexanoico

El etileno polimeriza a través del enlace vinílico por un mecanismo de reacción en cadena que provoca la poliadición de las moléculas del monómero:

$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{Iniciador}} R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\sim$

$-\!\left(CH_2-CH_2\right)_n\!-$

Unidad estructural o unidad repetida

Donde:

R = Resto del iniciador

∿∿∿ = Resto de la cadena polimérica.

La unidad repetida, -(CH_2-CH_2)-, tiene el mismo número de átomos que el monómero.

El ácido 6-aminohexanoico polimeriza por la reacción de condensación por pasos de los grupos funcionales complementarios para dar una poliamida, que se conoce como nylon 6.

Unidad repetida

+ (n-1) H_2O

En este caso la unidad repetida refleja la perdida de una molécula de agua a causa de la reacción de condensación de los grupos funcionales complementarios.

No existe un límite prefijado, en término de masas moleculares o número de unidades repetidas por macromolécula, que establezca cuando un compuesto deba considerarse un polímero. Sin embargo, se denominan ***oligómeros*** los productos de pequeña masa molecular, de 2 a 10 unidades repetidas por cadena, y ***polímeros*** todos los demás. Se aplica el termino ***alto polímero*** a las macromoléculas de cientos de miles o millones de unidades repetidas por cadena.

Los polímeros pueden provenir de fuentes naturales. Los más abundantes son la celulosa, en el reino vegetal, y la quitina (a), de donde se obtiene la quitosana (b), en el reino animal.

(a) (b)

2.2 Polímeros lineales, ramificados y reticulados.

La unión de los monómeros puede dar lugar a polímeros lineales, ramificados o reticulados. En ello influyen las condiciones experimentales y la naturaleza del monómero. La figura 2.1 ilustra las estructuras de estos polímeros. El ***polímero lineal*** está formado por cadenas sin imperfecciones. Los ***polímeros ramificados*** tienen unidos a la cadena principal pequeñas cadenas y en los ***polímeros reticulados*** las cadenas están unidas entre si formado una red.

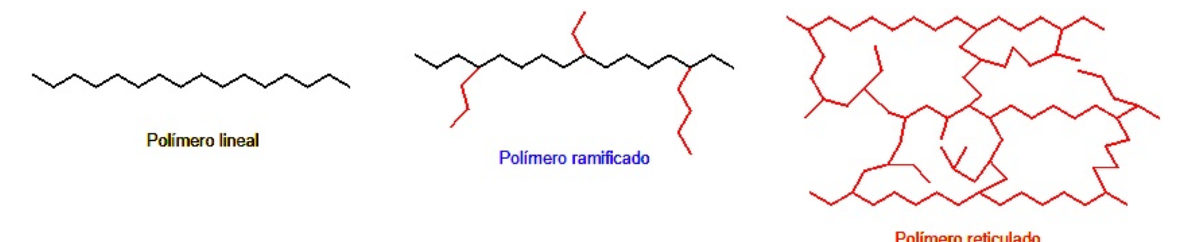


Fig. 2.1 Polímero lineal, ramificado y reticulado.

Por ejemplo, la polimerización del etileno con catalizadores de coordinación produce un polímero lineal, el polietileno de alta densidad (0,94 a 0,96 g/cm^3) que puede ordenarse y es cristalino.

Si la polimerización del etileno se realiza por iniciación radicálica se obtiene el polietileno de baja densidad (0,91 g/cm^3) que presenta cadenas cortas unidas a la cadena principal, denominado polímero ramificado.

La condensación del fenol y el formaldehido produce un polímero reticulado

2.3 Copolímeros

La polimerización se puede realizar no solo con un monómero sino también con la mezcla de dos monómeros, A y B, de modo que se obtiene un copolímero. La incorporación de los monómeros a la cadena polimérica se puede realizar de modo alternado, al azar o en bloques. De manera que se distinguen los:

Copolímeros alternados:

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Este tipo de polímero se obtiene por la copolimerización del estireno y el anhídrido maleico:

2.3.1 Copolímeros al azar

-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-B-B-A-

La copolimerización del cloruro de vinilo (A) con el acetato de vinilo (B) produce este tipo de copolímeros.

2.3.2 Copolímeros en bloque

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-

Uno de los más importantes es el copolímero obtenido a partir del estireno (A) y el butadieno (B), que se emplea en la confección de neumáticos.

2.4 Masa molecular y grado de polimerización

La mayoría de las sustancias poliméricas se diferencian de las otras especies químicas no solo por la gran masa molecular de sus constituyentes, sino también por el hecho de que los polímeros son mezclas de macromoléculas de masa molecular variada (*i-meros*), o sea, aunque químicamente cada macromolécula posee la misma estructura y composición, a semejanza de las sustancias químicas no poliméricas, físicamente poseen longitudes diferentes, es decir, tienen una distribución de tamaños. De modo que una muestra de polímeros contiene la suma de las fracciones en peso de cadenas de diferentes longitudes (w_i) a la que corresponde sus masas moleculares, M_i. La figura 2.2 muestra el gráfico de la distribución de las masas moleculares de los i-meros del polímero.

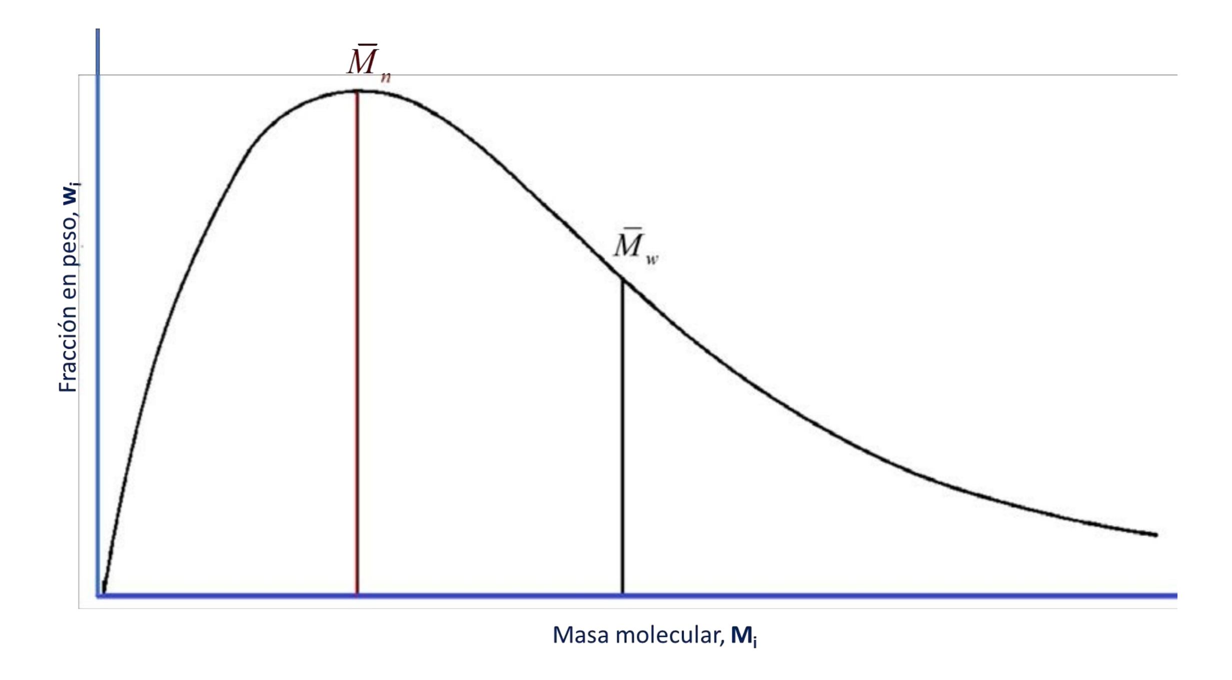


Fig. 2.1 Distribución de masas moleculares. Se observa la posición de la masa molecular promedio en número ($\bar{M}_n$) y la promedio en peso ($\bar{M}_w$).

La presencia de cadenas poliméricas de diferentes tamaños se caracteriza con el término polidispersión.

Es evidente, que el concepto de masa molecular no tiene el mismo sentido "absoluto" que posee para las sustancias no poliméricas, por ello es necesario utilizar los conceptos de masa molecular promedio, $\bar{M}$, y grado de polimerización promedio, $\bar{x}$.

Existen muchas formas de promediar y, en el caso de las masas moleculares de los polímeros, los promedios empleados surgen de los métodos experimentales utilizados para su medición. Los más significativos son los promedios ***en número*** y ***en peso***.

2.4.1 Masa molecular promedio en número

Se representa por $\bar{M}_n$ y se interpreta como la masa de la muestra, ***w***, dividida entre el número de macromoleculas que contiene y se define como:

$$\bar{M}_n == \frac{w}{\sum_1 N_i} = \frac{\sum_1 N_i M_i}{\sum_1 N_i} \qquad (1.1)$$

Donde: N_i es el número de moles del i-mero.

M_i es la masa molecular del i-mero.

Este promedio se halla experimentalmente mediante métodos que miden una propiedad coligativa, es decir, que dependen de la concentración de las partículas presentes y no de su tamaño. Para muestras de $\bar{M}_n$ < 20 000 se puede emplear la osmometría de presión de vapor y para valores superiores la osmometría de membrana.

En la figura 2.1 se muestra el lugar que ocupa $\bar{M}_n$ en la curva de distribución de las masas moleculares

2.4.2 Masa molecular promedio en peso

Se simboliza por $\bar{M}_w$ y se define por:

$$\bar{M}_w = \sum_1 w_i M_i = \frac{\sum_1 N_i M_i^2}{\sum_1 N_i M_i} \qquad (1.2)$$

Donde w_i es la fracción en peso del i-mero.

Se halla por métodos experimentales en los cuales la magnitud de la propiedad medida es proporcional a la concentración y el tamaño de las partículas presentes en la disolución del polímero en estudio, por lo que las moléculas de mayor masa molecular afectan mucho más este promedio que el definido anteriormente. El método de la dispersión de la luz se emplea para muestras con $\bar{M}_w$ superiores a los 5 000 a 10 000 daltons.

En la figura 2.2 se presenta la posición en que se encuentra $\bar{M}_w$ en la curva de distribución de masas moleculares.

Las determinaciones de $\bar{M}_n$ y $\bar{M}_w$ pueden realizarse simultáneamente por cromatografía de exclusión de tamaño o permeación de gel.

De las dos definiciones de la masa molecular promedio se desprende que:

$$\bar{M}_w > \bar{M}_n$$

a menos que el polímero sea monodisperso, esto es, de cadenas de igual tamaño, ya que entonces:

$$\bar{M}_w = \bar{M}_n = \bar{M}$$

El grado de polimerización de una macromolécula es el número de unidades repetidas o estructurales que contiene, por tanto para una muestra polidispersa:

$$\bar{x}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{u.e.}}$$

Si asumimos que $M_{ue} = M_1$, la masa molecular del monómero:

$$\bar{x}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_{1.}} = \sum_1 x_i w_i \quad (1.3)$$

$$\bar{x}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_{1.}} = \sum_1 x_i w_i \quad (1.4)$$

El valor de la relación:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n}$$

da una idea del grado de polidispersión de las cadenas: a medida que ese valor se hace mayor, la distribución de tamaños se incrementa. Los valores típicos de esta relación están en el intervalo de 1,5 a 50.

Las propiedades mecánicas de los polímeros están asociadas a su masa molecular. La figura 2.2 ilustra el crecimiento de la fuerza mecánica de los polímeros al aumentar su masa molecular.

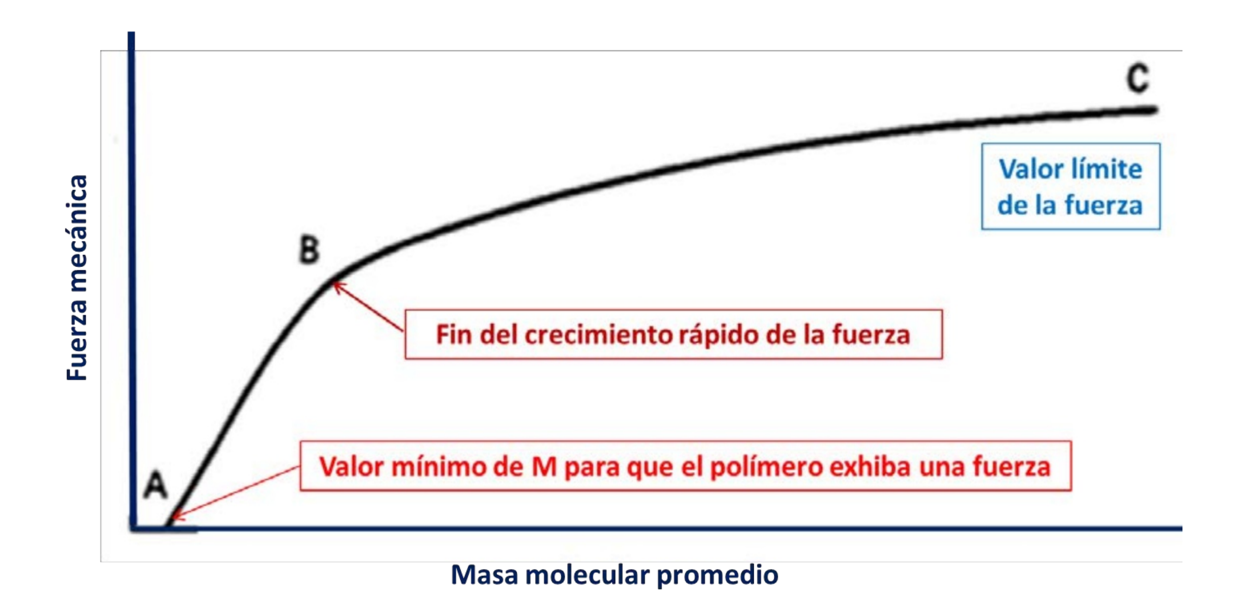


Fig. 2.2 Dependencia de la fuerza mecánica con la masa molecular promedio de los polímeros.

El polietileno es un ejemplo de los cambios notorios que ocasiona el incremento de la masa molecular en la resistencia mecánica del polímero. En la figura 2.3 se ilustra como al emplear polímeros de masas moleculares crecientes se puede pasar de la producción de materiales útiles para bolsas a la de chalecos antibalas.



Fig. 2.3 Algunos usos del polietileno de diferentes grados de polimerización promedio. Iniciales del inglés: LDPE = polietileno de baja densidad; LLDPE = polietileno lineal de baja densidad; HDPE = polietileno de alta densidad y UHMWPE = polietileno de ultra alta masa molecular

2.5 Polímeros policondensados y poliadicionados

Al inicio del capítulo mostramos que la polimerización depende de la naturaleza de los monómeros y se tomaron como ejemplo la formación del polietileno, como resultado de la poliadión del monómero, y la del nylon 6 y 6,6, por reacciones de condensación. En este epígrafe se ofrece una ampliación de estos comportamientos.

2.5.1 Polímeros policondensados

En una policondensación el monómero (o monómeros) tiene en su estructura las funciones químicas necesarias para la reacción de crecimiento macromolecular. Así, por ejemplo, un hidroxiácido de formula general:

HO-$(CH_2)_n$-**CO_2H**

Contiene las dos funciones necesarias para la esterificación, **-OH** y **-CO_2H**, y, por tanto, puede condensarse intermolecularmente para formar un poliéster.

$$x\ HO\left(CH_2CH_2\right)_n C(=O)OH \longrightarrow HO\left[\left(CH_2CH_2\right)_n C(=O)O\right]_{x-1}\left(CH_2CH_2\right)_n CO_2H + (x-1)\ H_2O$$

La policondensación ocurre por un mecanismo por pasos. En el primero dos moléculas del monómero forman un dímero:

$$2\ HO-R-CO_2H \longrightarrow HO-R-CO_2-R-CO_2H + H_2O$$

Donde

$$R = \left(CH_2CH_2\right)_n$$

En el segundo paso el dinero puede reaccionar con un monómero o con otro dinero:

$$HO-R-CHO_2H + HO-R-CO_2-R-CO_2H \longrightarrow$$
$$HO-R-CO_2-R-CO_2-R-CO_2H + H_2O$$

$$2\ HO-R-CO_2-R-CO_2H \longrightarrow$$
$$HO-R-CO_2-R-CO_2-R-CO_2-R-CO_2H + H_2O$$

En los pasos siguientes se obtendrán cadenas mayores a partir de la condensación de cualquier combinación de las especies menores.

También puede realizarse la poliesterificación utilizando una mezcla estequiométrica de un glicol, **HO**-$(CH_2)_n$- **HO**, y un ácido dicarboxílico, **HO_2C**-$(CH_2)_n$-**CO_2H**.

En este caso la esterificación se llevará a cabo entre los grupos funcionales ácidos y alcohólicos y la polimerización avanzará de forma análoga a la anterior.

En términos generales podemos decir que para lograr la síntesis de un policondensado se deben utilizar monómeros con dos o más funciones complementarias, o sea, grupos reactivos capaces de unirse para formar nuevos enlaces covalentes con la consiguiente expulsión del producto de la condensación. Así, la reacción de un diácido y una diamina, por ejemplo, el ácido adípico y la hexametilendiamina, forma una poliamida, el nylon 6,6 y agua.

Ácido adípico + H_2N–(CH₂)₆–NH_2 (Hexametilen diamina) → Unidad repetida del Nylon 6,6

Otros ejemplos de polímeros policondensados son:

- El poliuretano. Se forma a partir de un diol y diisocianato sin producir agua:

HO-R-**HO** + **OCN**-R´-**NCO** **H-(O-R-OCO**-NH-R´-**NH-CO)**$_n$ OH

- La condensación del fenol y el formaldehido, mostrada en el epígrafe 1.
- El poliacetal, formado a partir de un aldehído y un diol:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + HO-R'-OH \longrightarrow \left(O-R'-O-\underset{R}{\overset{H}{C}} \right)_n$$

2.5.2 Polímeros poliadicionados

La mayoría de los monómeros que polimerizan por poliadición son los llamados monómeros vinílicos, cuya fórmula general es:

$$H_2C=CHX$$

donde X es un sustituyente cualquiera que no participa en la reacción. La tabla 2.1 muestra algunos ejemplos.

Tabla 2.1 Algunos monómeros que polimerizan por reacción en cadena

Polímero	Monómero	Unidad repetida
Polietileno	$CH_2{=}CH_2$	$-CH_2-CH_2-$
Poli(cloruro de vinilo)	$H_2C{=}CH-Cl$	$-\overset{H_2}{C}-\overset{H}{C}(Cl)-$
Poliestireno	$H_2C{=}CH-C_6H_5$	$-\overset{H_2}{C}-CH(C_6H_5)-$
Poli(metacrilato de metilo)	$H_2C{=}C(CH_3)-C({=}O)-O-CH_3$	$-\overset{H_2}{C}-C(CH_3)-$; $CH-OH$; H_3C-O
Poli(acetato de vinilo)	$H_2C{=}CH-O-C({=}O)-CH_3$	$-\overset{H_2}{C}-CH(O-C({=}O)-CH_3)-$

La poliadición, desde el punto de vista de su mecanismo, es una reacción en cadena; caracterizada por:

1) *reacción de iniciación* que produce pequeñas cantidades de *centros activos* (monómero activado)

$$R^* + H_2C{=}CH(X) \longrightarrow R-\overset{H_2}{C}-\overset{H}{C}^*(X)$$

2) *reacción de propagación* de estos centros activos mediante la adición de un gran número de moléculas del monómero

$R-CH_2-CHX^* + H_2C=CHX \longrightarrow R-CH_2-CHX-CH_2-CHX^*$

$\cdots \longrightarrow R-[CH_2-CHX]_m-CH_2-CHX^*$

3) *reacción de terminación* en la cual se desactivan los centros activos con la formación del polímero, que se acumula en el medio reaccionante.

$R-[CH_2-CHX]_m-CH_2-CHX^* \longrightarrow R-[CH_2-CHX]_n-R$

Los centros activos pueden ser radicales libres o iones (ver tabla 2.2), y su concentración es de 10^{-4} a 10^{-8} veces menor que la concentración del monómero; por lo que en todo momento de la polimerización las cadenas en crecimiento son muy pocas, no así el monómero y el polímero formado.

Tabla 2.2 *Centros activos de la poliadición*

Centro activo	**Polimerización**
Radical libre	$R^{\cdot} + H_2C=CH(C_6H_5) \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}H(C_6H_5)$
Anión	$A^{-} + H_2C=CH(C_6H_5) \longrightarrow A-CH_2-\overset{-}{C}H(C_6H_5)$
Catión	$H^{+} + H_2C=CH(C_6H_5) \longrightarrow H-CH_2-\overset{+}{C}H(C_6H_5)$

2.6 Polímeros termoplásticos y termoestables

El comportamiento de una muestra de polímero frente al calor depende de su estructura y permite clasificarlos en polímeros termoplásticos y termoestables. Los primeros son polímeros lineales o ramificados que se ablandan y fluyen por la acción del calor y pueden conformarse. Un ejemplo es el polietileno y la figura 2.4 muestra algunos objetos obtenidos con él. Los polímeros termo estables, en cambio, son polímeros que durante su procesamiento llegan a reticular y se usan para la producción de productos insolubles e infusibles. Un ejemplos de estos polímeros son la goma vulcanizada y la resina fenol formaldehido (ver el epígrafe 2.2), que se emplea en la fabricación de mangos de ollas y cafeteras (figura 2.4).

Los polímeros termoplásticos y termoestables pueden obtenerse tanto por reacciones de poliadición como de policondensación.





Fig. 2.4 El mango de la olla de presión y de la cafetera (izquierda) está fabricado con un polímero termoestable (bakelita). Los juguetes de la derecha se fabrican con polímeros termoplásticos.

2.7 Dependencia del estado de los polímeros con relación a su masa molecular promedio y la temperatura

A diferencia de los compuestos de masa molecular pequeña, los polímeros no se encuentran en el estado gaseoso, solo en el líquido y el sólido. En el estado líquido los polímeros son muy viscosos y en el estado sólido pueden estar como un sólido gomoso, amorfo o cristalino, que no lo es totalmente.

La figura 2.5 muestra un esquema de la morfología de un polímero semicristalino, donde se aprecian zonas cristalinas y amorfas.

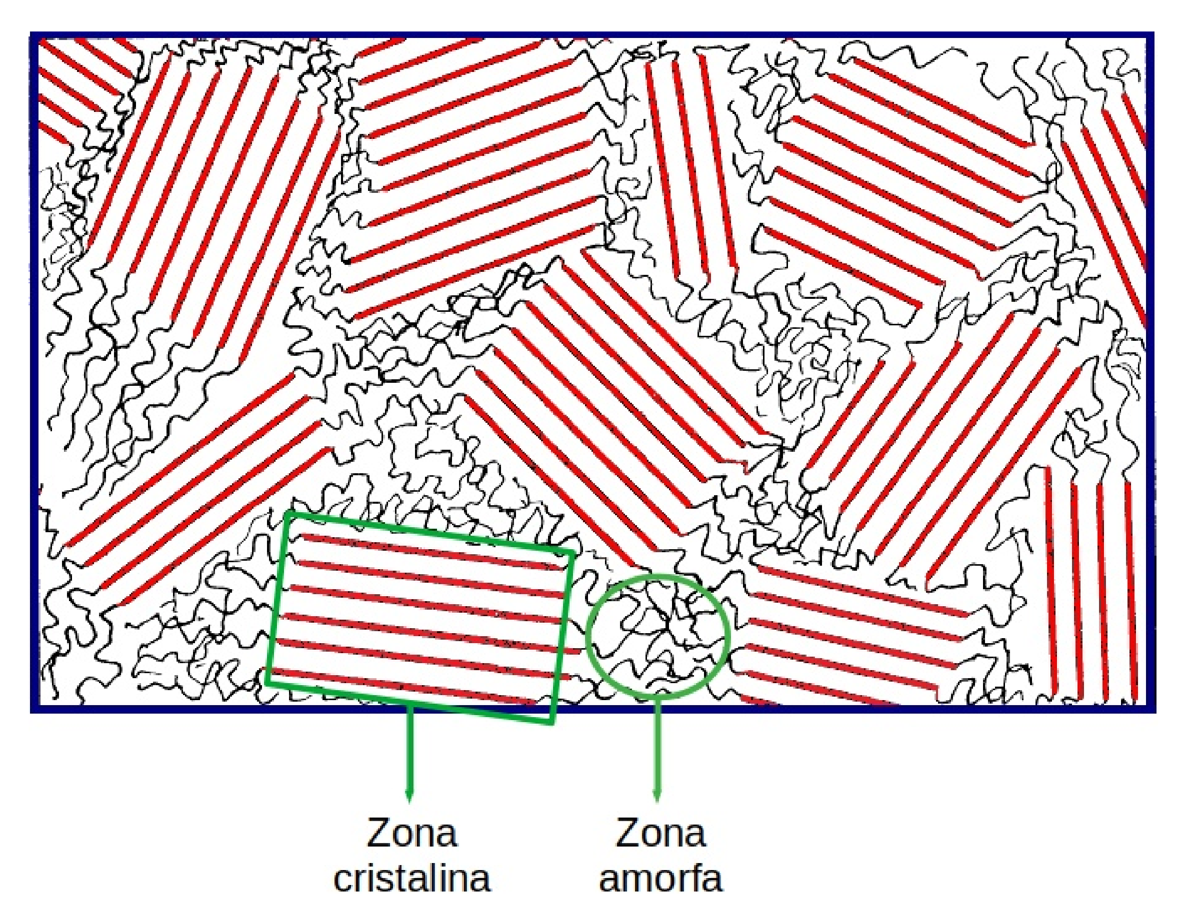


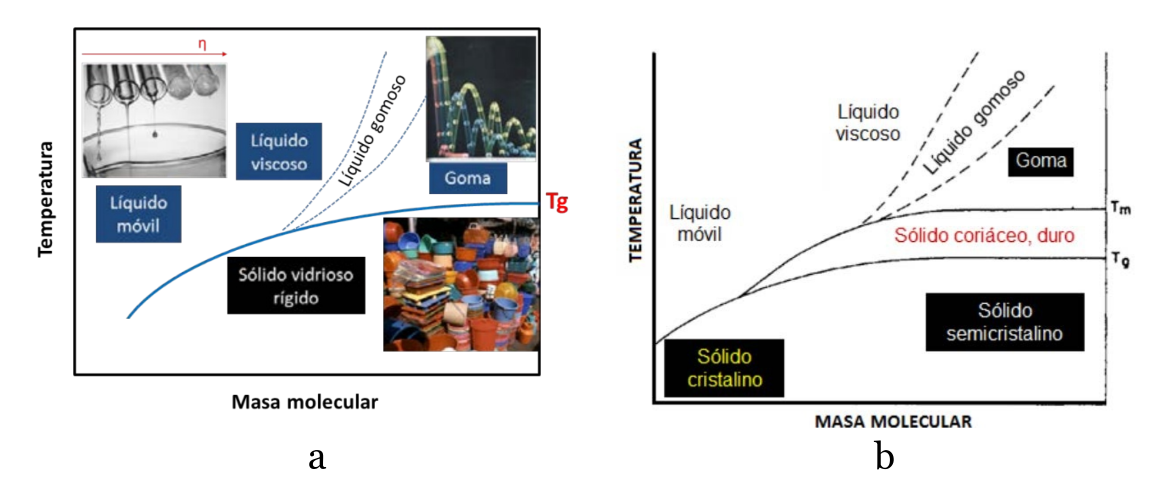
Fig. 2.5. Esquema de la morfología de un polímero semicristalino. Notese la presencia de zonas cristalinas, en rojo, y zonas amorfas, en negro. (Flory. Fig. 2.2)

La posibilidad de encontrar un polímero, amorfo o cristalino, en un estado determinado depende de la temperatura a la que está sometido y de su masa molecular.

La figura 2.6 presenta el comportamiento de un polímero amorfo (a) y otro cristalino/semicristalino (b). Para el primer tipo de polímeros se observa una curva que separa el estado del solido amorfo de otros estados en los que las moléculas del polímero tienen mayor libertad de movimiento, i.e. líquido y goma. La temperatura del equilibrio entre dichos estados es la *temperatura de transición vítrea,* T_g. Para los polímeros de $\bar{M}$ baja se pasa del sólido vidrioso al líquido y para los de $\bar{M}$ mayor se alcanza el estado de goma.

Los polímeros cristalinos presentan algunas diferencias. Los de $\bar{M}$ baja funden con el calentamiento a *la temperatura de fusión*, Tm, convirtiéndose en líquidos viscosos. Los de mayor $\bar{M}$ se transforman al calentarse en un sólido coriáceo a la temperatura de transición ví-

trea y por un calentamiento adicional se convierten en un líquido o un sólido gomoso a la Tm.



a b

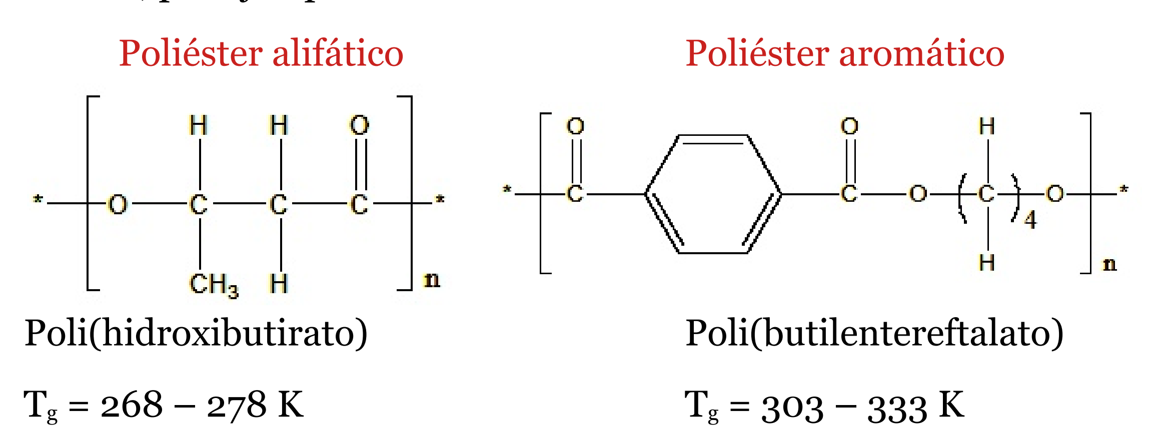
Fig. 2.6 Relación aproximada entre la temperatura, la masa molecular y los estados físicos de; a) polímero amorfo y b) polimero semicristalino

2.8 La T_g y la estructura del polímero

La T_g determina el uso de un polímero no reticulado en un rango de temperaturas; es la temperatura mínima a la que puede emplearse un objeto gomoso y la máxima a la que un objeto en el estado vítreo mantiene su condición.

La T_g depende no solo de la masa molecular del polímero sino también de su estructura química. Aquellas características que provocan un aumento de la rigidez de la cadena, llevan aparejado un incremento del valor de la T_g. Así un poliéster aromático tiene una T_g mayor que la de uno alifático, ya que el anillo incrementa la rigidez de la cadena, por ejemplo:

Poliéster alifático Poliéster aromático



Poli(hidroxibutirato) Poli(butilentereftalato)

T_g = 268 – 278 K T_g = 303 – 333 K

El aumento de las interacciones energéticas entre las cadenas, como las atracciones dipolares y los enlaces de hidrógeno, incrementa la T_g:

—R—O—R— Polieteres

—C(=O)—O— Poliesteres

—N(H)—C(=O)—O— Poliuretanos

—N(H)—C(=O)— Poliamidas

—N(H)—C(=O)—N(H)— Poliureas

Tg

La presencia de sustituyentes grandes evita un empaquetamiento eficiente de las macromoléculas y disminuye el valor de la T_g, lo que se aprecia en la serie de polimetacrilatos alifáticos:

Poli(metacrilato de metilo)
Tg = 100 - 120°C

Poli(metacrilato de etilo)
Tg = 65°C

Poli(metacrilato de propilo)
Tg = 35°C

Poli(metacrilato de butilo)
Tg = 20°C

3 Tensión superficial

El primer paso para unir dos partes de un sustrato dado es que el adhesivo empleado moje su superficie. Si el adhesivo se encuentra en el estado líquido puede decirse que el proceso de adhesión está relacionado con la tensión superficial del pegamento y la energía superficial del sólido.

3.1. Tensión superficial

La interfaz líquido vapor de una sustancia A se encuentra en un equilibrio dinámico que permite el paso de las moléculas de A del seno del líquido a la fase vapor y viceversa.

Las interfaces no son planos matemáticos, tienen un espesor. Así, por ejemplo, si consideramos la interfaz entre un líquido y su vapor nos encontramos que una magnitud, como su densidad, varia con la distancia perpendicular a la superficie sin que se produzca un cambio abrupto al pasar de la fase líquida a la de vapor, como se observa en la figura 3.1. La interfaz es la región donde se produce el cambio gradual y tiene un espesor pequeño, de aproximadamente 1 nm.

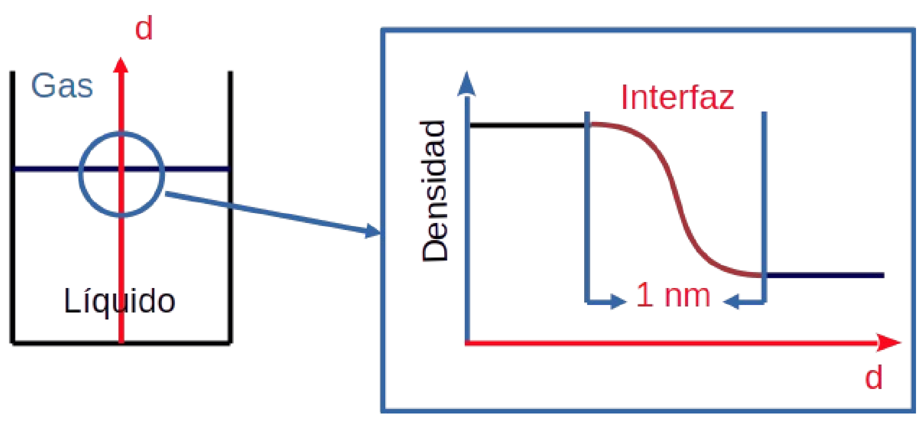


Fig. 3.1 Variación de la densidad de las fases líquido, vapor y su interfaz con la distancia perpendicular a la interfaz

Desde el punto de vista termodinámico la variación de la energía de Gibbs es función de la presión, la temperatura y el área de la interfaz, por lo que:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{pA} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{TA} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{Tp} dA,$$

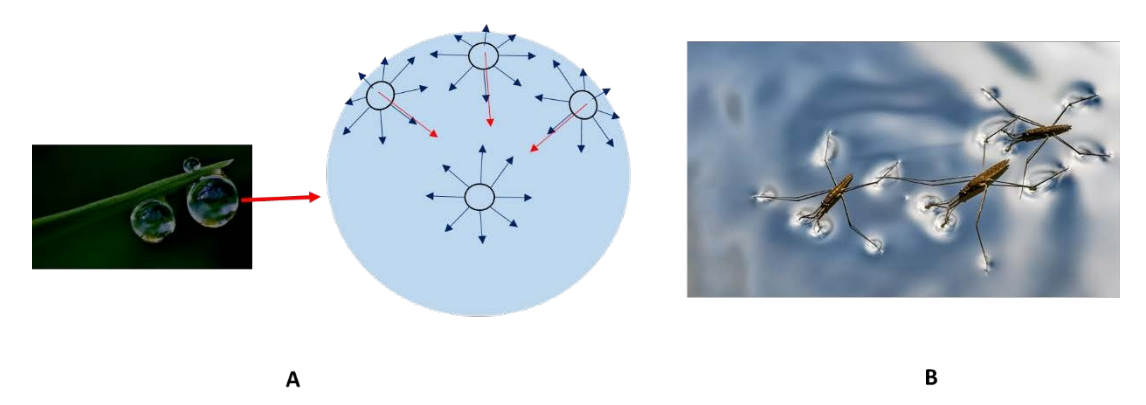
El cambio producido en la energía libre a T y P constantes por una variación del área de la interfaz se denomina tensión superficial:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{Tp} \equiv \gamma$$

Si el proceso es espontaneo o se encuentra en el equilibrio:

$$dG_{Tp} = \gamma dA \leq 0$$

Esto indica que la interfaz tiende a tener un área mínima. Por ello la gota de un líquido que cae libremente es esférica. La figura 3.2. A ilustra el caso de las gotas de rocío, prácticamente esféricas, en la hoja de una planta. Desde el punto de vista molecular las moléculas en el seno del líquido están sometidas a la misma interacción con todas las moléculas que la rodean, mientras que las de la superficie no. Como hay pocas moléculas en la fase vapor la interacción de las moléculas de la superficie se reduce a la que tiene con sus vecinas. La resultante se opone al incremento de la superficie y se manifiesta como si la interfaz fuese una membrana que recubre el seno del líquido. Por ello un insecto liviano pueda posarse (fig 3.2B) o caminar sobre la superficie del agua.



A B

Fig. 3.2 A) Gotas de rocío en la hoja de una planta y el esquema de la compensación de las fuerzas entre las moléculas en la superficie y el seno del líquido. B) Insectos posados sobre la superficie del agua (tomado de https://www.insidescience.org/news/inspired-insects-tiny-robots-walk-water).

Las dimensiones de la energía superficial son energía/área y sus unidades julios por metro cuadrado (j m^{-2}) o newton por metro (N m^{-1}) ya que 1 J = 1 N m. La tabla 3.1 presenta los valores de la tensión superficial de un grupo de sustancias.

Tabla 3.1 *Tensión superficial de diferentes sustancias*

Sustancia	T (ºC)	TS (mNm^{-1})	Sustancia	T (ºC)	TS (mNm^{-1})
Agua	10	74,23	Mercurio	25	485,48
	25	71,99	Fenol	50	38,2
	50	67,94	Benceno	25	28,22
	75	63,57	Tolueno	25	27,93
	100	58,91	Diclorometano	25	27,2
Metanol	25	22,07	n-pentano	25	15,49
Etanol	10	23,22	n-hexano	25	17,89
	25	21,97	n-heptano	25	19,65
	50	19,89		10	22,57
1-propanol	25	23,32	n-octano	25	21,14
1-butanol	25	24,93		50	18,77
2-butanol	25	22,54		75	16,39
Acetona	25	23,46		100	14,01

3.1.1 Dependencia de la tensión superficial con la temperatura y la concentración

Como se aprecia en la tabla 3.1, la tensión superficial varía con la temperatura. El comportamiento cumple con la ecuación empírica de Ramsay y Shields:

$$\gamma\left(\frac{Mx}{\rho}\right)^{2/3} = k\left(T_c - T - 6\right) \qquad \text{ec. 3.1}$$

donde:

M   Masa molecular,

ρ Densidad

x   Grado de asociación

T_c Temperatura crítica.

La formación de las disoluciones afecta también el valor de la tensión superficial del disolvente. En el caso de las disoluciones acuosas la figura 3.3 muestra la disminución de los valores de la tensión superficial al incrementarse la concentración del soluto y el largo de la cadena alifática. La caída de la tensión superficial es más pronunciada cuando se disuelve el butanol, el pentanol o el hexanol.

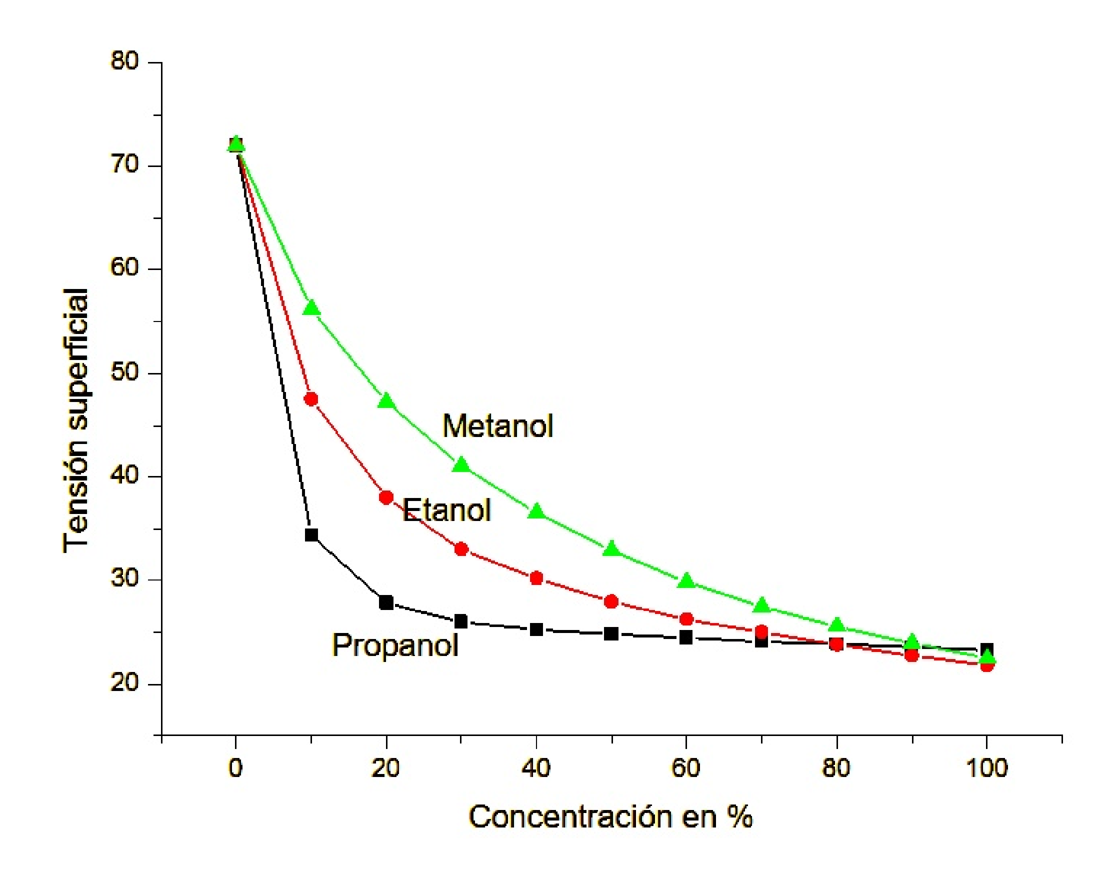


Fig. 3.3 Variación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y propanol con la concentración del soluto.

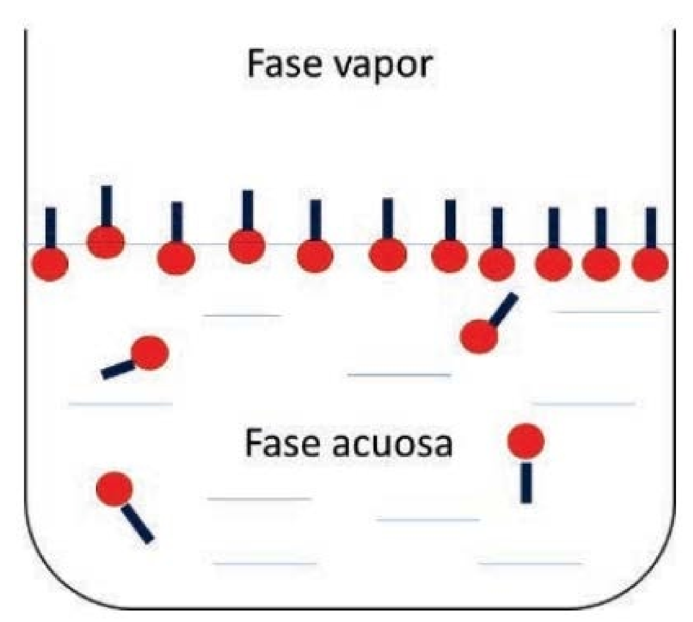


Fig. 3.4 La acumulación de las moléculas del soluto en la superficie de la disolución.

La disminución del valor de la tensión superficial al incrementarse la concentración del soluto se debe a su acumulación en la superficie

de la disolución. La sustitución de las moléculas del agua por las del soluto disminuyen las fuerzas atractivas resultantes en la superficie. La figura 3.4 representa la distribución de las moléculas del soluto en la superficie y el seno de la disolución.

3.2. Ángulo de contacto

Cuando un líquido se pone en contacto con un sólido se forma un ángulo entre las superficies líquido-vapor y sólido-líquido llamado ángulo de contacto,

En la figura 3,5 se representa el ángulo de contacto en dos situaciones: a) un líquido contenido en un tubo de ensayos y b) una gota de un líquido depositada obre la superficie de un sólido liso. El ángulo de contacto tiene un valor único a una temperatura y presión definida. Es el resultado del balance de fuerzas en el punto donde actúan tres tensiones superficiales, la solido-vapor en un sentido y la sólido-líquido y líquido-vapor en otro. La ecuación de Young define este balance:

$$ {}_{sl} + {}_{lg} = {}_{sg} \qquad \text{ec. 3.2}$$

Es importante tener en cuenta que en la definición del ángulo de contacto la fase vapor está presente. Si por cualquier motivo hay un cambio en ella, se reflejará en el valor del ángulo de contacto.

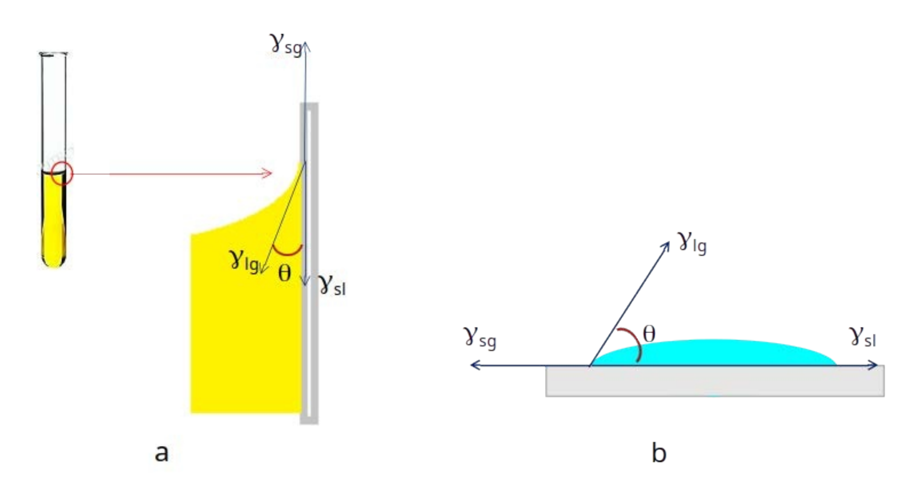


Fig 3.5 a) El ángulo de contacto formado por el líquido y la pared de un tubo de ensayos; b) el ángulo de contacto formado por una gota depositada sobre la superficie de un sólido liso.

Donde:

θ = ángulo de contacto

γ_{sg} = Tensión superficial sólido-gas.

γ_{lg} = Tensión superficial líquido-gas

γ_{sl} = Tensión superficial sólido-líquido.

El ángulo de contacto indica si el líquido moja o no la superficie del sólido. Si $\theta = 0°$ el líquido moja totalmente la superficie y se esparce sobre ella, mientras que si $\theta = 180°$ el líquido no la moja en lo absoluto. La figura 3.6 muestra estos valores límites y la tendencia a mojar para $\theta < 90°$ y a no mojar para $\theta > 90°$.

La tensión superficial del sólido no se puede medir directamente sino por las medidas del ángulo de contacto de los líquidos de una serie homologa, cuyas tensiones superficiales se conocen, sobre la superficie del sólido investigado. Los resultados se llevan a un gráfico de cos θ vs γ, se extrapolan a 1, que corresponde a $\theta = 0°$, y se toma el valor de la tensión superficial correspondiente, que se denomina **tensión superficial crítica**. En la figura 3.7 se presentan los resultados de las medidas de la serie de los n-alcanos sobre la superficie del teflón[1].

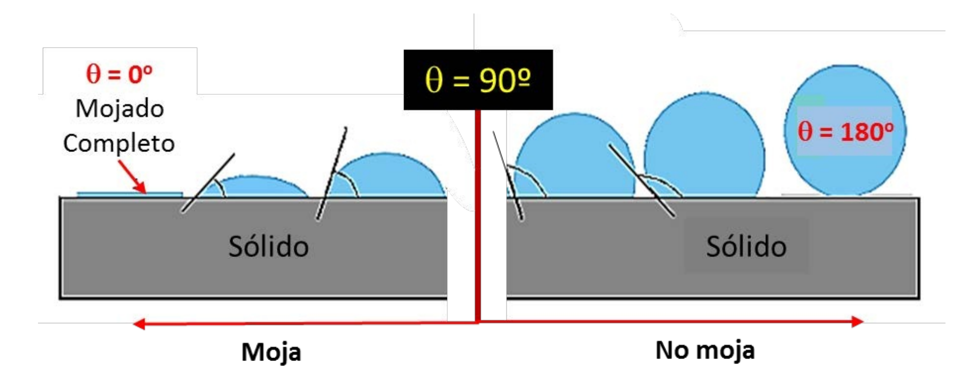


Fig. 3.6 Comportamiento del mojado del sólido por el líquido en dependencia del ángulo de contacto

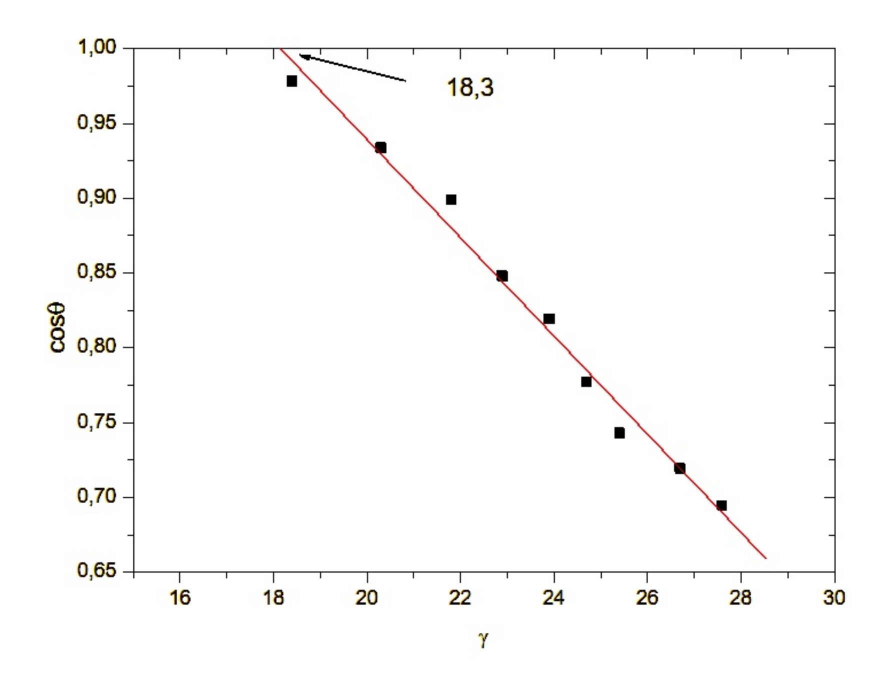


Fig. 3.7 Determinación de la tensión superficial crítica del teflón mediante el coseno de los ángulos de contacto vs la tensión superficial de la serie de los n-alcanos

La tabla 3.2 presenta las tensiones superficiales de varias sustancias sólidas y líquidas y permiten predecir el comportamiento de la gota del líquido sobre el sólido para la combinación escogida. Así, el Hg solo mojará la superficie del hierro, dado el valor elevado de su tensión superficial; mientras que la superficie del teflón no se puede mojar por ningún líquido, todos forman gotas perfectamente esféricas sobre su superficie y es la razón por la que se usa el teflón para fabricar las sartenes anti-adherentes.



Fig. 3.8 Sartén anti adherente. El recubrimiento es de teflón

Tabla 3.2 Valores de la tensión superficial de varias sustancias.

Sustancias solidas	Tensión superficial (mN/m)	Sustancias líquidas	Tensión superficial (mN/m)
Fe	2 550	Hg	484
Vidrio	290	H_2O	72
Poliimida	49 … 51	Cianoacrilato de metilo	44,5 (30 °C)
Poliamida	49 … 57	Decano	24
Resina epoxy curada	43	Acetona	23
Poliamida 6,6	46	Resina epoxi	43
Poli(tereftalato de etileno)	43	Glycerol	63.4 (20 °C)
Poli(cloruro de vinílo)	40	Ethylene glycol	47
Nitrato de cellulosa	38	N-hexane	18
Poli-co-(acrilo nitrilo-butadieno-estireno)	35 … 42	Benzene	28,9
Policarbonato	34 … 37	Nitrobenzene	43.9
Poliestireno	33 … 35		

Sustancias solidas	Tensión superficial (mN/m)	Sustancias líquidas	Tensión superficial (mN/m)
Poli(metacrilato de metilo)	33 ... 44		
Polietileno	31		
Polipropileno	29		
Caucho natural	24		
Silicona	20		
Poli(tetrafuoroetileno)	18.5		

Por ejemplo, si queremos hacer un esquema (figura 3.9) de cómo se comporta una gota de Hg, H_2O y decano sobre las superficies lisas del Fe, vidrio, poli(etileno) y teflón, hay que tener en cuenta que:

- El sólido de mayor γ es el hierro y todos los líquidos de la tabla tienen una γ inferior, por lo tanto todos lo mojan.
- Al vidrio no lo puede mojar el Hg porque tiene una γ mayor.
- El decano es el único líquido con una γ menor que la del polietileno y por tanto puede mojarlo.
- Ninguno de los líquidos moja la superficie del teflón porque todos tienen valores de γ superiores.

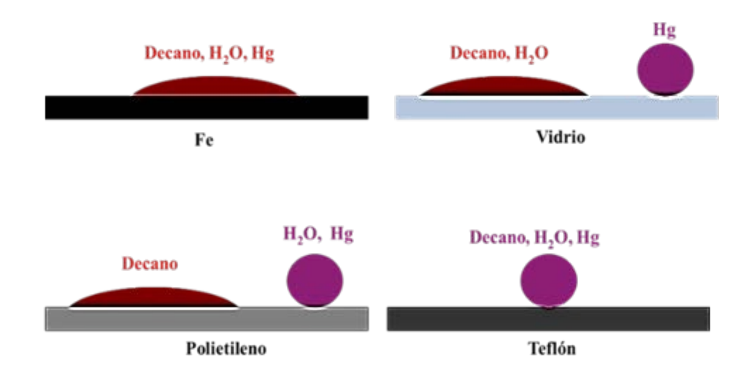


Fig. 3.9 Comportamiento de una gota de Hg, H_2O y decano sobre las superficies lisas del Fe, vidrio, poli(etileno) y teflón

Se puede generalizar que:

1. para un líquido determinado el esparcimiento se favorece en los sólidos de mayor energía superficial,
2. para un sólido dado el esparcimiento es mejor para los líquidos de menor tensión superficial. Esto se representa gráficamente en la figura 3.10.

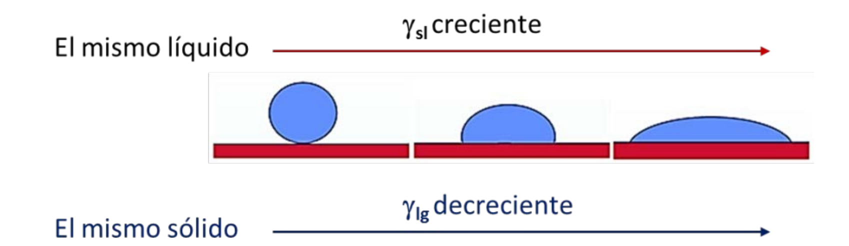


Fig. 3.10 Representación gráfica de la influencia relativa de las energías superficiales de las combinaciones sólido-líquido sobre la forma de la gota del líquido

3.3 Adhesión y cohesión

El esparcimiento de un líquido sobre la superficie de un sólido, como se muestra en la figura 3.11, implica la adhesión del líquido al sólido.

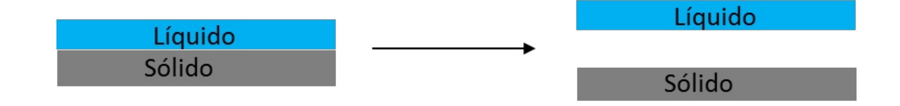


Fig. 3.11 La separación de las fases sólida y líquida previamente unidas

La separación de ambas sustancias requiere realizar un trabajo, denominado de adhesión, que está definido por la Ecuación de Dupré:

$$W_a = \gamma_{s/g} + \gamma_{l/g} - \gamma_{s/l}$$ (ec. 3.3)

que, teniendo en cuenta la ecuación de Young (ec. 3.2), se convierte en;

$$W_a = \gamma_{l/g}(1+\cos\theta)$$ (ec. 3.4)

y si el líquido moja perfectamente la superficie del sólido, θ = 0,

$$W_a = 2\gamma_{l/g}$$ (ec. 3.5)

Así una gota de agua entre dos vidrios de reloj los mantiene unidos mientras no se evapore el agua. Pero si en lugar de agua se usa una disolución de poli(metacrilato de metilo, PMM, en acetona, la unión será más fuerte y duradera porque al evaporarse la acetona queda el PMM adherido a los dos vidrios de reloj ya que la γ del PMM es 33 ... 44, menor que la del vidrio que es 290. La disolución de PMM en acetona pertenece al conjunto de los adhesivos, que entre otros requerimientos deben mojar los sustratos que unirán.

La figura 3.11 podemos modificarla de acuerdo a la figura 3.12 para ilustra lo que sucede si la unión adhesiva es muy fuerte y en lugar de separarse las fases sólida y líquida se produce la formación de dos superficies líquidas.

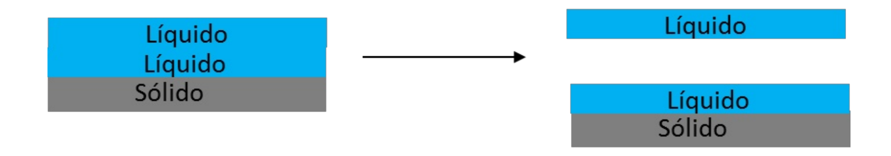


Fig. 3.12 La formación de dos superficies líquidas.

El trabajo realizado en este caso se denomina trabajo de cohesión y viene dado por:

$$W_c = 2\gamma_{lv}$$ Ec. 3.6

Bibliografia

(1) Fox, H. W.; Zisman, W. A. The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. Polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science* **1950**, *5* (6), 514–531. https://doi.org/10.1016/0095-8522(50)90044-4

4 Teorías de la adhesión

4.1 Introducción

La adhesión es la interacción que se produce en la interfaz de las superficies de dos materiales. Las aplicaciones crecientes de los adhesivos en la industria, principalmente la automovilística y la aeroespacial, requieren del conocimiento de una teoría general de la adhesión que les permita a los fabricantes liberarse del empirismo para obtener adhesivos más fuertes y predecir el desempeño de sus productos. Sin embargo, los conocimientos existentes hasta el momento no han logrado tal objetivo. Aunque se han desarrollado diferentes modelos para explicar la adhesión ninguno es general, solo se aplican a la unión de algunas superficies.

Los conocimientos de la adhesión se pueden agrupar en dos partes. Una relacionada con las superficies y la interfaz que involucra los enlaces entre ellas y la predicción de las fuerzas atractivas. La otra se ocupa de los métodos de medición de las fuerzas que producen la unión[1].

Así, en relación a la adhesión se emplean dos términos:

1. ***Adhesión intrínseca***. Caracterizada por las fuerzas moleculares de atracción entre el adhesivo y el sustrato. Es una mag-

nitud reversible igual al mínimo de energía requerida para formar o romper la unión.

2. ***Adhesión medida o práctica***. Es una magnitud irreversible obtenida experimentalmente por algún método de determinación de la fortaleza de la adhesión. Su valor es mayor que el de la adhesividad intrínseca, ya que:

• Involucra las energías disipadas en los proceso de deformación viscoelástica y plástica.

• Tiene que ver más con las propiedades físicas del polímero usado en el adhesivo que con las fuerzas en la interfaz. Esto se ejemplifica con el despegue de una cinta adhesiva, mostrado en la figura 4.1. Se aprecia como el polímero que constituye el adhesivo se deforma por la fuerza de despegue hasta que el estiramiento provoca su ruptura.

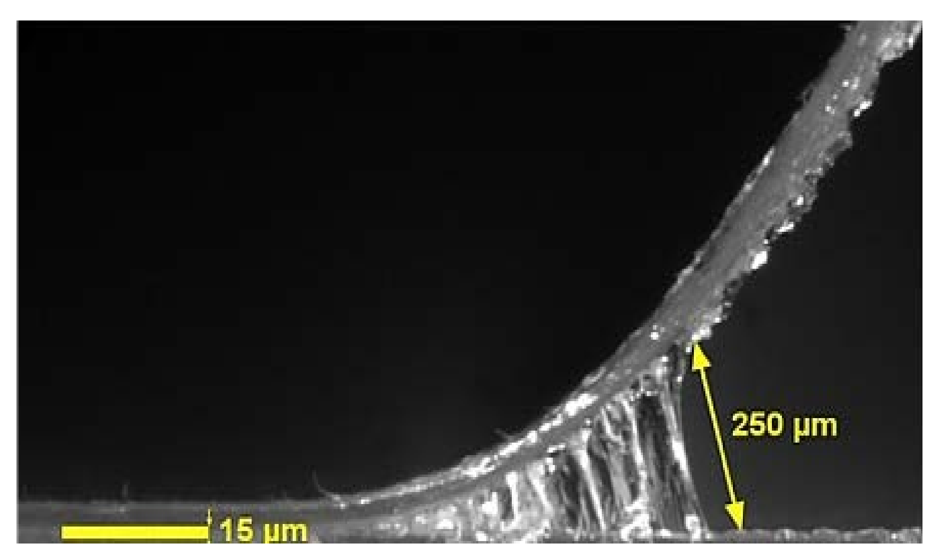


Fig. 4.1 Despegue de una cinta adhesiva

Uno de los métodos empleados para medir la fortaleza de una unión es el de pelado (*peel test*) que se explica en el capítulo 6. La figura 4.2 muestra las dos formas en que se puede realizar el ensayo de separación de los materiales unidos por el pegamento: a) a 90° y b) a 180°. En un equipo apropiado se mide la fuerza, P, necesaria para el despegue.

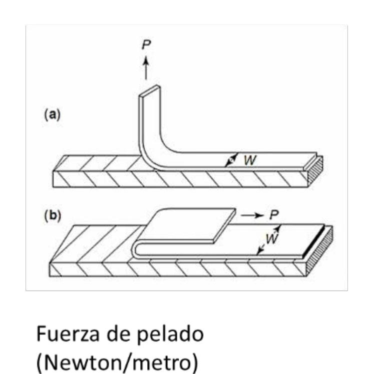




Fig. 4.2 Prueba de pelado: a) a 90º y b) a 180º.

Los modelos propuestos para explicar la adhesión están influenciados por la naturaleza de los sustratos (madera, plástico, metal) y el grado de pulido de su superficie (rugosa, lisa). Los diferentes modelos se pueden agrupar en:

- Adhesión mecánica.
- Adhesión específica, que contempla los modelos eléctricos, de difusión y la teoría de la adsorción.

4.2 Adhesión mecánica

Los carpinteros utilizan un tipo de unión para la fabricación de algunas estructuras de madera sin la utilización de medios mecánicos ni adhesivos. La figura 4.3 muestra la unión, **c**, de dos piezas. Una, **b**, tiene espigas trapezoidales, más anchas por la cabeza que por el arranque, que se introducen en las aperturas de igual forma de la pieza **a**. El corte del tipo **b** recibe el nombre de "cola de milano", en alusión al ave de ese nombre.

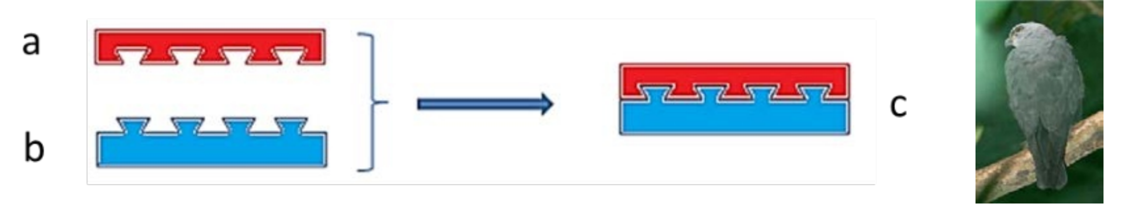


Fig. 4.3 Espigas para el ensamblado de estructuras de madera. A la derecha la foto de un milano.

La unión **c** puede tomarse como una ilustración de lo que es la "adhesión mecánica" de las piezas **a** y **b**.

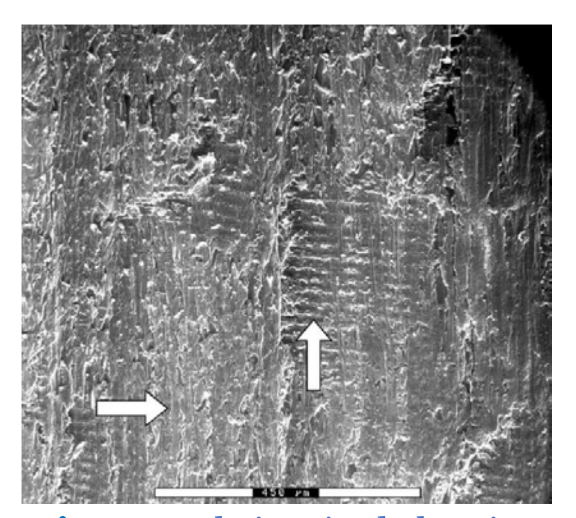
Si consideramos dos sustratos cuyas superficies sean irregulares y un adhesivo con un ángulo de contacto inferior a 90º, entonces el

adhesivo mojará ambas superficies, penetrará en todas las irregularidades y al endurecer quedará encajado en las superficies de los sustratos (figura 4) manteniéndolos unidos. En esto consiste el modelo de la adhesión mecánica, un modelo fenomenológico que no puede explicar la adhesión de dos superficies pulidas perfectamente, pero contribuye a explicar la adhesividad de materiales porosos como la madera y los textiles.



Fig. 4.4 Adhesión mecánica de los sustratos 1 y 2.

Una demostración experimental de la penetración de un adhesivo en las irregularidades de un sustrato se realizó al fundir un material compuesto de fibras de vidrio y polipropileno (PP) sobre una muestra de madera (roble). Parte de la unión composite-madera se trató químicamente para eliminar la madera y obtener un molde de la unión en la superficie del material compuesto. Se tomaron las imágenes de la muestra de la madera virgen y la del molde en un microscopio electrónico de barrido ambiental (figura 4.5). En la primera se notan las irregularidades de la superficie de la madera y en la segunda las huellas de la penetración del PP en la madera. El adhesivo se ajustó a irregularidades pequeñas, 1µm, y penetró en poros de 15 µm de ancho y profundidades mayores que 150 µm[2]



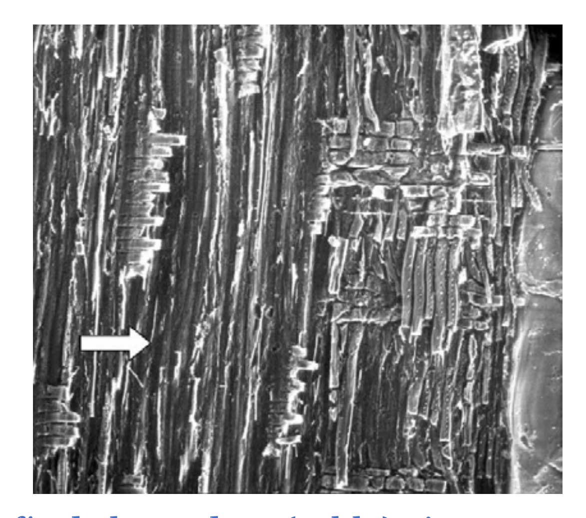


Fig. 4.5 A la izquierda la micrografía de la madera (roble) virgen. A la derecha la micrografía de la superficie del adhesivo que estuvo unido a la madera, eliminada mediante un tratamiento químico

Un ejemplo de adhesión mecánica es el empleo de amalgamas (en desuso) por los dentistas para tratar las caries (figura 4.6).



Fig. 4.6 Empaste de una muela con una amalgama

La importancia de la rugosidad de la superficie del sustrato se manifiesta claramente en los resultados del trabajo publicado por Arrowsmith[3] sobre la adhesión de láminas de cobre electroformadas a una tela impregnada con resina epoxídica que se calentó y presionó para garantizar que la resina mojara la superficie del cobre. La figura 4.7 muestra el resultado de 3 de los experimentos en los que se modificó la rugosidad de la superficie del metal respecto al pulido y se midieron los valores de la prueba de pelado a 90°. Se produce un incremento al pasar de la superficie lisa a la cubierta por dendrímeros de 0,3μ, a la piramidal y a la piramidal cubierta por dendrímeros de 0,3μ.

Se observa un incremento de la adhesividad en el orden: superficie plana lisa < superficie plana cubierta por dendrímeros de 0,3μ < superficie piramidal <superficie piramidal cubierta por dendrímeros de 0,3μ.

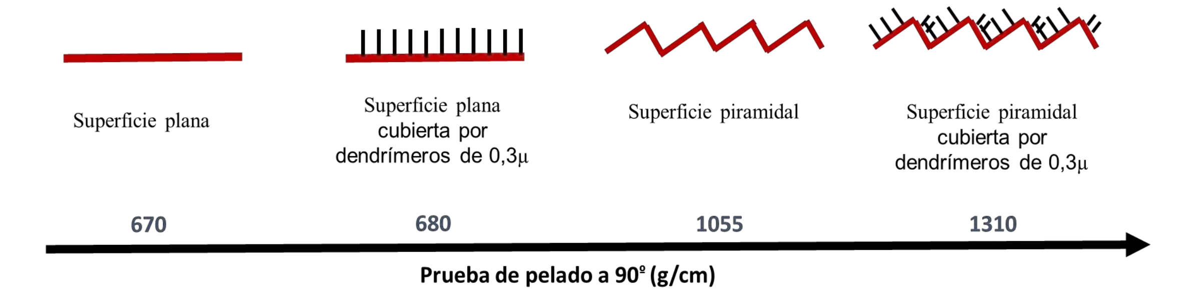
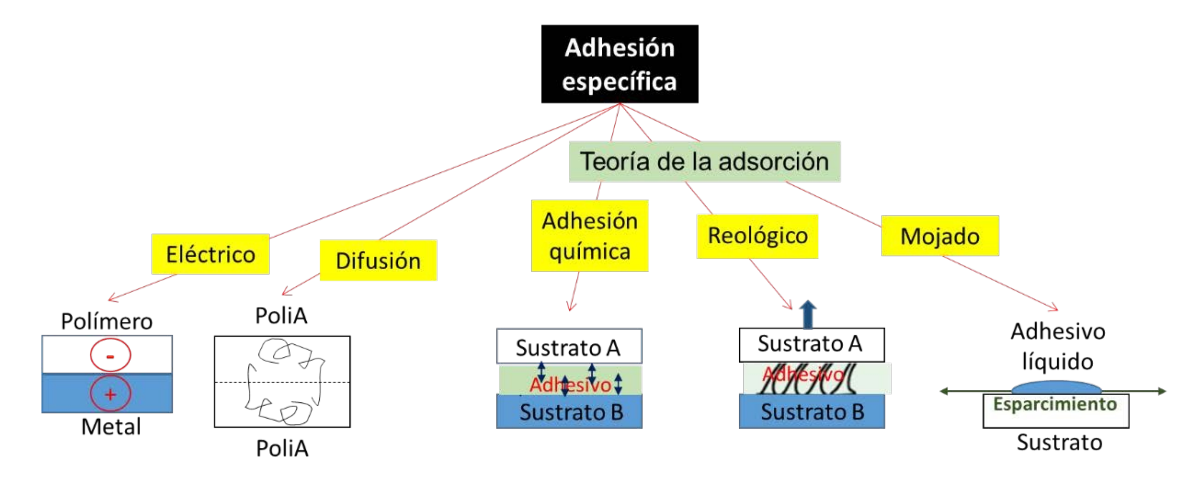


Fig. 4.7 Influencia de la rugosidad de la superficie sobre la adhesión

4.3 Adhesión específica

Las teorías o modelos de la adhesión específica se resumen gráficamente en el esquema 4,I y sus explicaciones aparecen en los epígrafes que siguen.



Esquema 4.I Modelos que forman parte de la adhesión específica

4.3.1 Modelo eléctrico

Un material puede cargarse eléctricamente si se frota contra otro. Un ejemplo se muestra en la figura 4.8 donde se aprecia como algunos pedacitos de papel se adhieren a un peine que se ha cargado por el roce con los cabellos.



Fig. 4.8. Adhesión del papel a un peine electrificado por la fricción con el pelo.

La posibilidad de adherir dos materiales con cargas opuesta se explota en las fotocopiadoras cuando el *toner* (polvo negro muy fino y seco) cargado positivamente se adhiere a las partes negativas del papel, correspondientes a las zonas oscuras de la imagen copiada.

Al unir dos materiales, como el poli(cloruro de vinilo) al vidrio, sus superficies carecen de cargas eléctricas. Sin embargo, durante su

despegue puede observarse la emisión de radiaciones lumínicas y sonoras que pueden asociarse a la separación de dos superficies cargadas.



Fig. 4.9 Derjaguin Boris Vladimirovich (agosto 9, 1902, Moscú - 16 mayo 1994).

Creó la teoría de las fuerzas superficiales y su impacto en la presión de separación y las propiedades de las películas líquidas delgadas. Autor de la teoría de la estabilidad de los coloides, mediciones directas de atracción molecular de sólidos, estudios de propiedades específicas de las capas límite de líquidos (límite de fase) y la interacción de gases con partículas de aerosol y superficies sólidas, la teoría molecular de la fricción y la teoría de la adhesión de los sólidos.

La idea convertida en teoría de que dos sustratos pueden unirse como consecuencia de la atracción electrostática fue desarrollada por Derjaguin (figura 4.9) y colaboradores en la década 1940[4].

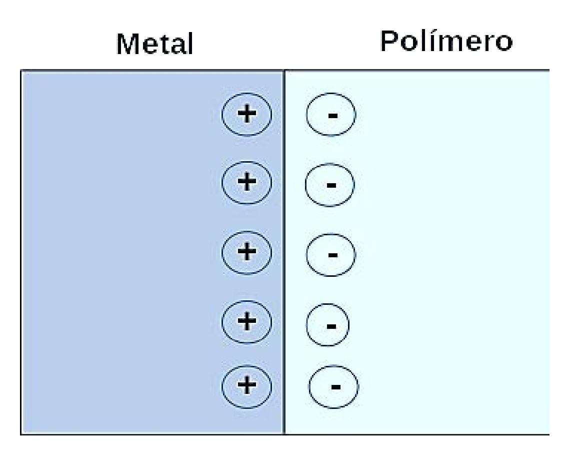


Fig. 4.10 Formación de una doble capa eléctrica en la interfaz de un polímero unido a un metal

La teoría electrostática se presentó para explicar la adhesión de las cintas adhesivas a los metales y al vidrio, así como la de las capas metálicas finas depositadas sobre la superficie de un polímero. Se planteó que los potenciales químicos para electrones (niveles de Fermi) de las fases que se unen son diferentes, se produce la difusión de portadores de cargas y se forma una doble capa eléctrica a ambos lados de la interfaz, de modo que la unión semeja a un condensador (figura 4.10).

Como resultado de la teoría se llega a[5]:

$$W_b = 2\Pi\sigma_o^2 h_b \quad \text{(ec. 4.1)}$$

donde: W_b es el trabajo para romper la unión adhesiva.

σ_o es la densidad superficial de carga

h_b es la distancia a la que se produce la ruptura eléctrica al separar los dos materiales.

Los valores de σ y h_b se determinaron utilizando la ley de Paschen para la descarga de un gas bajo un potencial eléctrico[6]. Se asume que los materiales en contacto forman un capacitor con un voltaje:

$$V^2 = \frac{8\Pi E_c h}{p} \quad \text{(ec. 4.2)}$$

donde:

E_c es la energía almacenada por el capacitor.

h es la distancia de separación entre las placas.

P es la presión del gas del ambiente.

Se considera que ε, la permitividad del medio (en la mayoría de los casos aire), es 1.

Se propone que la adhesión se debe a la existencia de las fuerzas de atracción electrostática y que la energía requerida para separar la doble capa, E_C, coincide con la energía de la adhesión, W_b. Esta última medida por la técnica de pelado. Se reportaron los resultados para los sistemas: poli(cloruro de vinilo) plastificado-vidrio; goma natural-vidrio y goma natural-acero a diferentes presiones en atmósfera de argón o aire donde coincidían los cálculos de Ec con las determinaciones experimentales de W_b.

La teoría no alcanzó la aceptación de la mayoría de los especialistas porque se le señalaron varias deficiencias. La principal es que no considera la energía involucrada en la deformación de los polímeros durante el proceso de despegue. Además, se ha sugerido que la posibilidad de que se formen cargas a ambos lados de la interfaz de los materiales adheridos, por la igualación de sus niveles de energía de Fermi, es improbable porque se requieren alrededor de 3 eV para que la transferencia de electrones sobrepase la barrera energética de la interfaz[7]. No obstante, Possart[8] demosró mediante medidas de microscopia electrónica de barrido de contraste la existencia de una doble capa eléctrica en la interfaz de la unión del aluminio con el polietileno de baja densidad, con una σ = 2,7 x 10^{-2} C m^{-2} y h_b = 6 µm. De acuerdo a sus cálculos este autor concluyó que la contribución electrostática al trabajo total de adhesión es pequeña.

La influencia de la atracción electrostática en la adhesión no puede relegarse totalmente cuando la diferencia entre las electronegatividades de los materiales que se unen es grande. La teoría de Darjaguin aporta una explicación a hechos experimentales conocidos como son la variación del trabajo de adhesión con la naturaleza y la presión de la atmósfera gaseosa en que se realiza la medición, así como con la emisión de luz y sonido producida al romperse la unión. Una prueba experimental de la naturaleza eléctrica de la adhesión fue la aplicación de una descarga luminiscente a una lámina de Cu unida al poli(metacrilato de metilo). La adhesión se había incrementado en el tiempo por un proceso de envejecimiento de unas 200 horas. La descarga luminiscente redujo la adhesividad a niveles de van der Waals. La manera en que una descarga ionizante acaba con el incremento de la adhesividad es una confirmación de su naturaleza eléctrica[9]. Se recomienda a los interesados en el tema que consulten el análisis de Pocius[10]

4.3.2 Modelo de la difusión o interdifusión

Si dos superficies de un mismo tipo de polímero se ponen en contacto a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea, T_g, e inferior a la temperatura de fusión, T_m, se produce la adhesión de las dos superficies por el proceso conocido como autoadhesión. La fuerza adhesiva es muy fuerte en la unión de los polímeros amorfos pero es débil en los semi-cristalinos.

El primero en explicar este comportamiento fue Voyutskii[11], dando origen al modelo o teoría de la difusión. Se plantea que la adhesión se produce debido a la difusión de las moléculas del polímero de un lado y otro de la interfaz inicial hasta borrarla. La figura 4.11 muestra un esquema de lo que ocurre. En un primer paso (a) se acercan las superficies de las dos piezas del polímero que se quieren adherir y se presionan para garantizar un buen contacto. El segundo paso (b) se realiza calentado ambas piezas a $T > T_g$ lo que garantiza que las macromoléculas tengan movilidad y puedan desplazarse al otro lado de la interfaz. Cuando pasa un tiempo adecuado, la difusión de las moléculas ha aumentado tanto que la interfaz desaparece (c).

Actualmente no se considera que sean las macromoléculas las que difunden sino sus extremos, lo que se conoce como "**reptación**". Para la unión de dos placas de 26x26x3 (en mm) del poli(metacrilato de metilo) se ha calculado que la profundidad de penetración es de 5 nm.

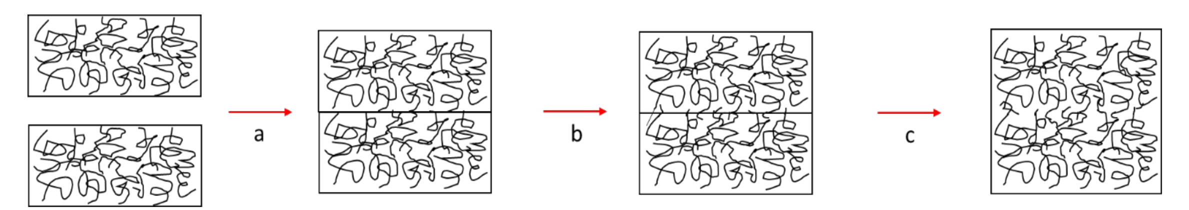


Fig. 4.11 a) Piezas de un polímero termofusible que se acercan y presionan; b) se calienta y comienza la difusión de las moléculas; c) la interfaz se ha borrado.

Para que se produzca la adhesión por interdifusión los sustratos deben ser: 1) mutuamente solubles, es decir, compatibles, por ejemplo el poly(metacrilato de metilo) y el copolímero del estireno y el acrilonitrilo (25 %)[12], y 2) las macromoléculas deben tener movilidad.

El modelo de la difusión se aplica también a otras dos situaciones: a) la adhesión producida al aplicar un disolvente a la superficie de los dos sustratos. La presencia del disolvente permite la mezcla de las macromoléculas de ambas piezas del polímero. Al evaporarse el disolvente queda una pieza única sin señales de interfaz. b) la soldadura de los polímeros por calor. Al fundirse las superficies las macromoléculas se entrelacen y dejen unidas las dos partes después de solidificar por enfriamiento.

4.3.3 Teoría de la adsorción

Es conocido que las moléculas de un gas se adsorben sobre la superficie de un sólido debido a las fuerzas interatómicas e intermoleculares que se establecen entre ellas. Cuando un adhesivo, en forma líquida o de disolución, se esparce sobre la superficie de un sustrato tales fuerzas están presentes también y originan la adhesión de ambos materiales. El esparcimiento está relacionado con los valores de las tensiones superficiales del líquido y del sólido (epigráfe 3.2) y si se produce eficientemente garantiza el contacto íntimo entre las moléculas del adhesivo y el sustrato. Así, los adhesivos epoxídicos mojan bien el acero y se pegan fuertemente a él. Sin embargo, no mojan las olefinas y no las unen a menos que se les realice un tratamiento superficial.

En el esquema 4.I se observa que la teoría de la adsorción incluye tres modelos, que algunas veces se consideran como teorías separadas: 1) modelo de la adhesión química, 2) modelo reológico y 3) modelo del mojado o de la adsorción termodinámica.

4.3.3.1 Modelo de la adhesión química

La formación de enlaces entre las moléculas del adhesivo y el sustrato se considera la explicación más aceptada para la adhesión.

En el esquema 4.II se presentan los enlaces que pueden estar involucrados en la adhesión.

Los enlaces primarios son los más fuertes. Se forman por interacciones moleculares que operan a distancias cortas, 0,1 a 0,2 nm.[13]

Los enlaces secundarios son los principales responsables de las uniones adhesivas. Son de naturaleza física y se deben a las fuerzas de van der Waals[14], que comprenden las:

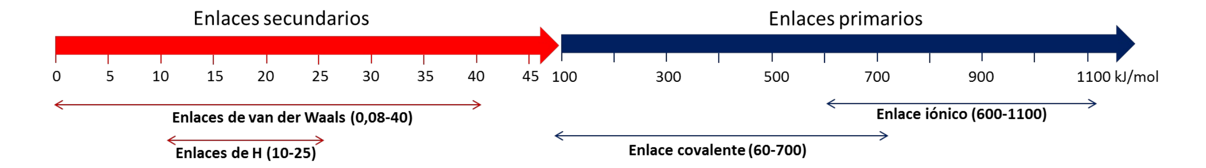
1. Interacciones de Keeson, producidas entre dipolos permanentes que tienen en promedio orientaciones atractivas.

2. Interacciones de Debye, atractivas, que se presentan entre un dipolo permanente y un dipolo inducido.

3. Interacciones de London (o dispersivas), producidas entre dipolos transitorios de sustancias no polares que se polarizan. Esta contribución es la más importante porque está presente

en todos los casos. Puede ser efectiva desde 0,2 nm hasta distancias superiores a los 10 nm.[13]

Todas ellas son inversamente proporcionales a la distancia elevada a 6.



Esquema 4.II Enlaces involucrados en la adhesión.

Dadas las distancias a las que se forman los enlaces secundarios resulta evidente la importancia que tiene lograr un contacto íntimo entre las superficies del adhesivo y el sustrato. El concepto de contacto perfecto implica que las fuerzas de van der Waals, por su carácter universal, actúan en toda la superficie y definen un valor límite inferior para la adhesividad que es del orden de 10^9 dinas/cm^2 (10^8 N/m^2)[9]

En la naturaleza se puede observar la efectividad de la adhesión provocada por las fuerzas de van der Waals. Para todos resulta familiar ver a una lagartija subiendo y bajando por cualquier superficie vertical e incluso por las horizontales patas arriba. La explicación del por qué se adhieren las patas del reptil a una superficie ha dado lugar a múltiples investigaciones sobre un gecónido, el gecko (figura 12), y han demostrado que la adhesión se debe a las fuerzas de van der Waals que se establecen entre sus patas y la superficie[15].





Fig. 4.12 El gecko.

Las patas del gecko (figura 4.13) poseen almohadillas que tienen millones de pelos (nombrados setae) con longitudes comprendidas en un rango de 30–130 µm y diámetros de 5–10 µm terminados en una

"espátula" que tiene una longitud de 2–5 µm y un diámetro de 100–200 nm. Las espátulas son las que se unen a las superficies por fuerzas de van der Waals.

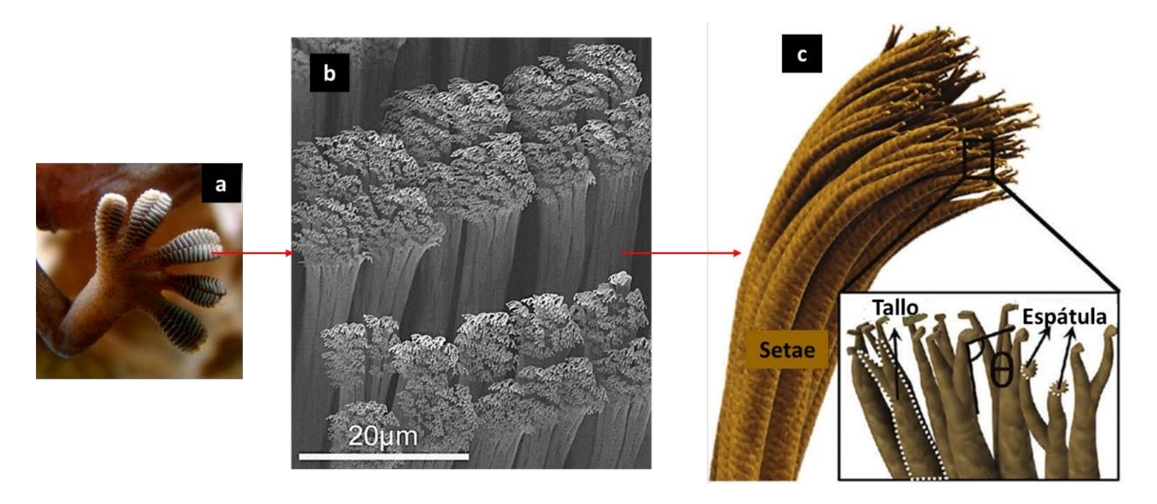


Fig. 4.13 a) vista de la planta de una de las patas del gecko; b) micrografía SEM de los *setae*[16]; c) conformación de los *setae*[17]

Los conocimientos derivados de los estudios sobre el gecko han conducido al desarrollo de adhesivos secos[16, 18]. La figura 4.14 muestra una cinta adhesiva "Setex®" producida por la empresa Setex Technologies (NanoGriptech)[19], en el que se emplean columnas nanométricas de poliuretano con un sombrero plano en su extremo para imitar las protuberancias de las patas del gecko[20].

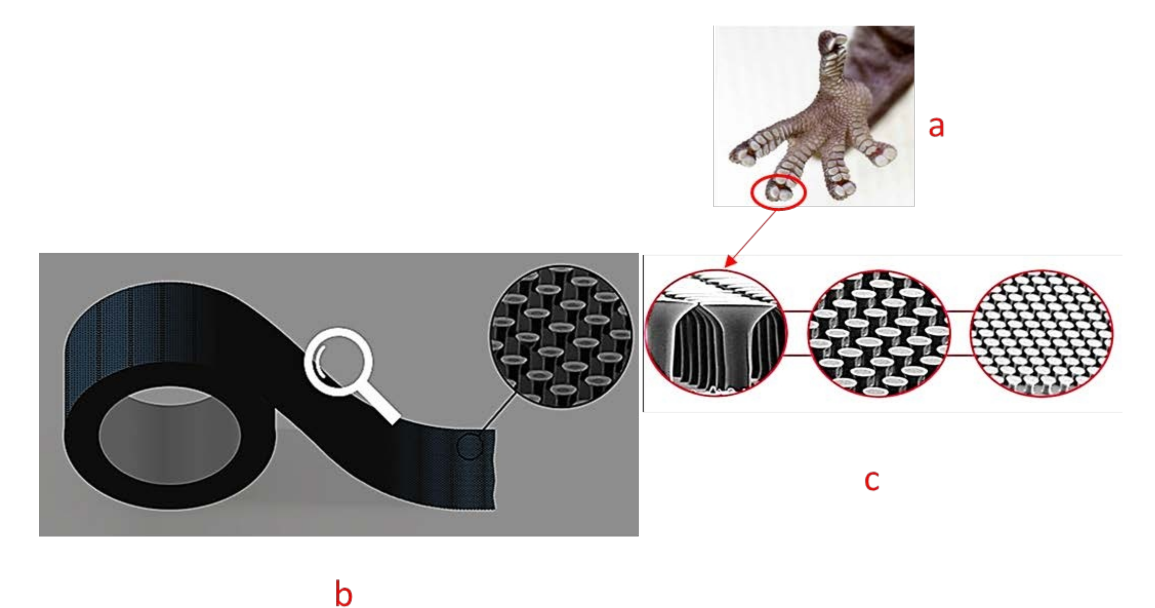


Fig. 4.14 a) Pata de un gecko; b) Cinta adhesiva Setex; c) vista microscópica del adhesivo Setex

La fortaleza de las uniones establecidas por las fuerzas de van der Waals se pueden incrementar mediante la contribución de los enlaces primarios que poseen una energía/mol superior. En los casos en que no existen en las interfaces los grupos químicos necesarios para que se establezcan enlaces primarios se puede recurrir al empleo de un imprimador (*primer)* o al uso de agentes de acoplamiento.

- Los imprimadores (*primers*).

Son productos que reaccionan por una parte de la molécula con la superficie del sustrato y con otra parte con el adhesivo. Se aplica en disolución cuando se tiene un sustrato que se pega con dificultad. Las poliolefinas son un buen ejemplo, ellas tienen una energía superficial muy baja (ver capítulo 3, tabla 3.2) y por tanto son difíciles de unir con un adhesivo. La "goma loca", adhesivo famoso por unir prácticamente cualquier sustrato, no puede hacerlo con el polipropileno (PP). Para que cumpla su cometido es necesario aplicar un imprimador sobre las superficies de las dos piezas de PP. Se obtienen resultados excelentes usando las trialquilaminas como imprimadores, entre ellas se destaca la diestearilmetilamina [21]

La poli(etilenimina) disuelta en isopropanol mejora también la adhesividad del poli(propileno) con el cianoacrilato de etilo.[22]

4.3.3.2 Los agentes de acoplamiento

Son sustancias químicas cuyas moléculas tienen un grupo funcional que puede reaccionar con el sustrato y otro que puede hacerlo con el polímero del adhesivo.

Los silanos son el ejemplo más significativo de agente de acoplamiento.

Tienen las ventajas de ser comerciables en gran escala, tener de una parte de la molécula grupos alcoxisilanos que reaccionan fácilmente con los grupos OH de diferentes superficies y de la otra la posibilidad de tener diferentes grupos funcionales que pueden reaccionar con el adhesivo.[23] Esto se aprecia en la figura 4.15, donde aparecen también tres de los grupos empleados para la unión al polímero del adhesivo.

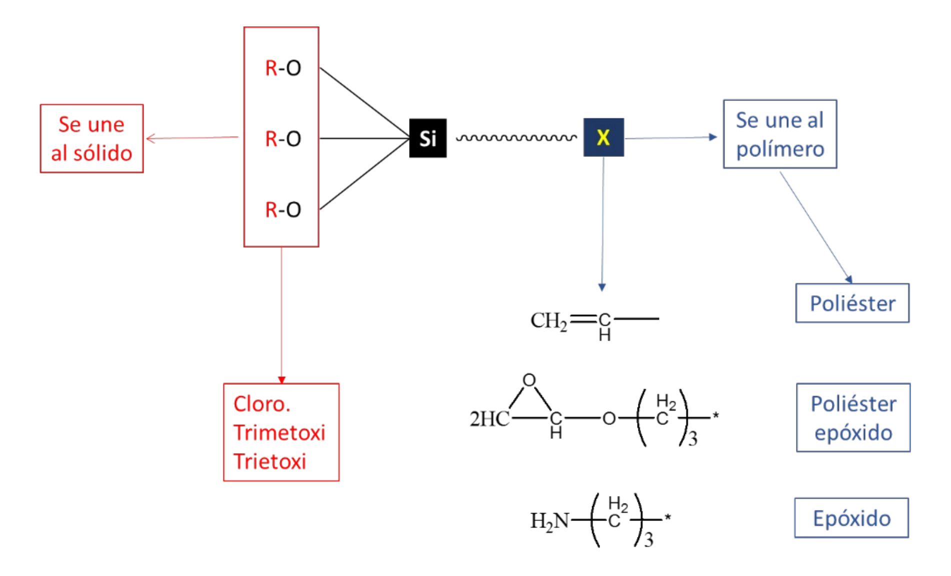


Fig. 4.15 Esquema de un agente de acoplamiento silano. En rojo los grupos involucrados con la unión al sustrato sólido. En azul la parte que se une al polímero del adhesivo

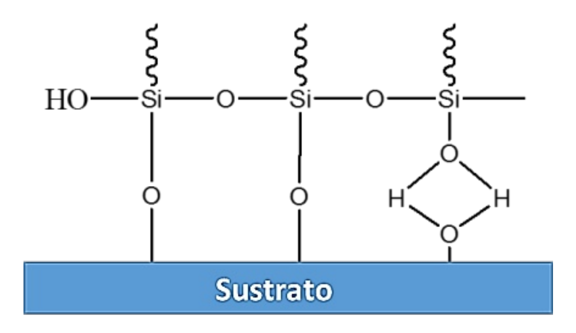
La unión del silano al sustrato sólido se produce en varios pasos:

1 La hidrolisis de los grupos alcoxisilanos:

2 La adsorción sobre la superficie del sólido portador de los grupos OH:

3 La formación de puentes de H:

4 La deshidratación con la formación de los enlaces químicos:



La unión al polímero se puede realizar por tres vías:

1. **Por injerto**

$$\sim\sim\sim + H_2C{=}CH{-}Si{-}(OR)_3 \longrightarrow \sim\sim\sim{-}H_2C{-}CH_2{-}Si{-}(OR)_3$$

2. **Por reacción química**

$$\sim\sim NH_2 + H_2C\overset{O}{-}CH\sim\sim Si{-}(OR)_3 \longrightarrow \sim\sim NH{-}CH_2{-}CH(OH)\sim\sim Si{-}(OR)_3$$

3. **Por copolimerización**

$$\sim{-}CH{=}C(CH_3)(CO_2R) + H_2C{=}C(CH_3)(CO_2\sim\sim Si{-}(OR)_3) \longrightarrow \sim{-}CH_2{-}C(CH_3)(CO_2R){-}CH_2{-}C(CH_3)(CO_2\sim\sim Si{-}(OR)_3){-}$$

4.3.3.3 Modelo del mojado o de la adsorción termodinámica

Como se pudo apreciar en el epígrafe anterior es muy importante que se produzca un contacto íntimo entre las superficies del adhesivo y el sustrato. Por ello los adhesivos comunes son líquidos que pueden mojar y esparcirse por la superficie del sustrato. Tal comportamiento está vinculado al fenómeno de mojado y la termodinámica de las interfaz sólido-líquido.

Como se vio en el capítulo anterior al depositar una gota de un líquido sobre la superficie de un sólido, las tensiones superficiales involucradas definirán un ángulo de contacto θ, que se representa en la figura 4.16.

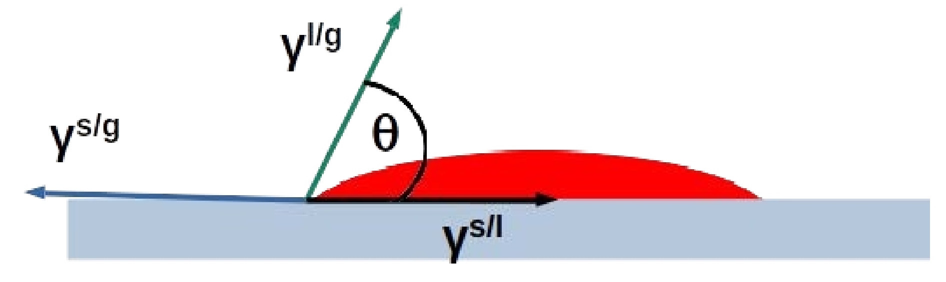


Fig. 4.16 Una gota que se esparce sobre la superficie de un sólido

Las consideraciones termodinámicas sobre la adhesividad del líquido sobre el sólido parten de la ecuación de Dupré que define el "*trabajo de adhesión termodinámico*", W_a como:

$\mathbf{W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl}}$ (ec. 4.3)

donde γ_{sg}, γ_{ls} y γ_{lg} son las energías libres superficiales interfaciales para las interfazs sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente.

Si se introduce el ángulo de contacto, la ecuación se transforma en:

$W_a = \gamma_{lg} (1 + \cos\theta)$ (ec. 4.4)

En el epígrafe 2 del capítulo 3 se presenta la influencia del ángulo de contacto sobre el mojado de un sólido por un líquido.

La ecuación 4.3 relaciona el trabajo de adhesión con el mojado de la superficie.

Un adhesivo líquido mojará espontáneamente la superficie si

$\mathbf{\gamma_{sv} \geq \gamma_{vl} + \gamma_{ls}}$ (ec. 4.5)

Si la γ_{ls} es despreciable, la ecuación se reduce a:

$\mathbf{\gamma_{sv} \geq \gamma_{vl}}$ (ec. 4.6)

ó

$$\mathbf{\gamma_{sustrato} \geq \gamma_{adhesivo}}$$

Condición que debe cumplirse a la hora de escoger un adhesivo eficaz. Es decir, mientras mejor moje el adhesivo al sustrato más efectiva será la unión adhesiva. Otro criterio equivalente es *el coeficiente de esparcimiento*, definido como el cambio de energía por unidad de área cuando el líquido se esparce sobre la superficie de un sólido, matemáticamente:

$\mathbf{S = \gamma_{sv} - \gamma_{vl} - \gamma_{ls} \geq 0}$ (ec. 4.7)

Si no hay interferencias geométricas, como rugosidades en la superficie del sólido, o de la presión externa. Debe cumplirse que si:

— $S > 0$ la gota de líquido se esparcirá completamente sobre la superficie del sólido.

— $S < 0$ se producirá una humectación parcial.

Un desarrollo más completo relacionado con este epígrafe se puede encontrar en un artículo publicado por Baldan[24].

4.3.3.2 Modelo reológico

La aplicación de un adhesivo implica la formación de una película de polímero que modificará el trabajo de adhesión. Si se realiza una prueba de pelado a un conjunto formado por un sustrato rígido y uno flexible unidos por un pegamento, el polímero manifestará sus propiedades viscoelástica (ver figura 4.1) y no habrá coincidencia entre el valor obtenido y la energía reversible de adhesión calculada a partir de las energías superficiales de los sólidos.

Esto se tiene en cuenta en el modelo reológico que establece que la energía de la ruptura incluye la dependencia con la velocidad y la temperatura a la que se separan los sustratos y se expresa como:

$$W = W_o f(V,T) \qquad \text{(ec. 4.8.)}$$

donde:

- W_o es la energía de adhesión reversible de Dupré, definida por la ec. 4.8. Depende de las propiedades superficiales de los sustratos.
- f (V, T) es una función de la velocidad de separación, V, y la temperatura, T. Este factor solo depende de las propiedades volumétricas del adhesivo.

Cuando V es baja o T es alta, el proceso se produce en condiciones cercanas al equilibrio termodinámico, las perdidas viscoelásticas son muy pequeñas y las medidas de la energía de separación superan el valor de W_o.

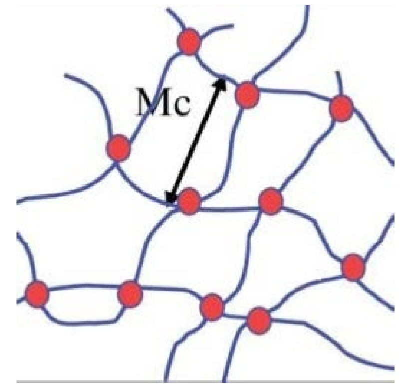


Fig. 4.17 Representación de Mc en una red de un polímero reticulado. Las bolas rojas representa los puntos de reticulación y los trazos azules las cadenas de enlaces C-C entre dichos puntos.

Para los sistemas en los que se produce en el polímero una deformación irreversible de los enlaces en la cadena comprendida entre dos puntos de reticulación o entrelazamiento se introduce el factor de disipación **g(Mc)** en la ecuación 4.9. Este factor es igual al número de enlaces C-C entre los dos puntos mencionados, por lo que depende de su masa molecular, que se define como Mc y se ilustra en la figura 4.17. La energía de ruptura de la junta adhesiva se expresa entonces como:

$$W = W_0 \, g(Mc) f(V,T) \qquad \text{(ec. 4.9)}$$

En condiciones cercanas al equilibrio termodinámico, en que no hay perdidas viscoelástica, el valor límite de W es:

$$W = W_0 g(Mc) \qquad \text{(ec. 4.10)}$$

El modelo reológico mejora el modelo termodinámico.[25]

4.3.4 Modelo de la capa límite débil

Este modelo se debe a Bikermann.[26] Según el autor al separar la unión de un sustrato por un adhesivo la ruptura se produce por un fallo cohesivo del polímero o el sustrato, por el que tenga menor energía cohesiva. No ocurre por la interfaz a menos que en ella existan materiales de baja energía cohesiva. Tales materiales forman una "capa limite débil" y si el adhesivo se deposita sobre ella la unión es más débil de lo esperado.

Las causas de la formación de la capa límite débil se pueden atribuir a:

1. El aire. Si el adhesivo no moja bien la superficie del sustrato se forman bolsas de aire que quedan atrapadas en la interfaz cuando el adhesivo endurece.

2. El adhesivo. Si tiene impurezas, aditivos o compuesto de masa molecular baja que pueden migrar hacia la interfaz. Tales sustancias provocan la disminución de la adhesividad.

3. El sustrato. Al igual que en el caso anterior las impurezas, aditivos o compuesto de masa molecular baja que pueden estar presentes en el sustrato migran a la interfaz en detrimento de la fortaleza de la unión adhesiva.

4. La interacción entre el entorno y el adhesivo, el aire y el adhesivo. El oxígeno del aire puede reaccionar con el adhesivo y conducir a la situación descrita en 2.
5. La interacción entre el entorno y el sustrato, el aire y el sustrato. Se observa mayormente en los sustratos metálicos, cuyas superficies pueden oxidarse o afectarse por la humedad atmosférica.

Es evidente la importancia que tiene la limpieza de la superficie de los sustratos para lograr una junta adhesiva fuerte. Por lo que el primer paso para la aplicación de un adhesivo es la limpieza de la superficie. Hay que señalar que el adhesivo debe aplicarse inmediatamente después de la limpieza porque su efecto beneficioso se pierde por envejecimiento.

4.4 Recomendaciones

Teniendo en cuenta el conjunto de las características más destacadas de los diferentes modelos de la adhesión se puede recomendar un conjunto de criterios que permitan obtener buenas uniones adhesivas:[10]

- Elija un adhesivo que sea soluble en el sustrato (modelo de la difusión),
- Elija un adhesivo que humedezca espontáneamente la superficie (modelo del mojado)
- Asegúrese de que la superficie tenga una morfología microscópica (adhesión mecánica)
- Eliminar todas las capas límite débiles (modelo de la capa límite débil)
- Elija un adhesivo que tenga la relación viscosidad/curado adecuada para que los poros estén completamente mojados (mojado + adhesión mecánica)
- Si la unión adhesiva estará expuesta a ambientes adversos, proporcione uniones covalentes en la interfaz.

Bibliografia

1. GENT, A. N.; HAMED, G. R., ADHESION. In *Encyclopedia of Polymer Sceince and Technology*, John Wiley & Sons: 2005 Vol. 1, pp 218-256.

2. Smith, M. J.; Dai, H.; Ramani, K., Wood–thermoplastic adhesive interface—method of characterization and results. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2002,** *22* (3), 197-204.

3. Arrowsmith, D., Adhesion of electroformed copper and nickel to plastic laminates. *Transactions of the IMF* **1970,** *48* (1), 88-92.

4. Deryagin, B.; Krotova, N. In *Electrical theory of adhesion of films to solid surfaces*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1948; pp 849-852.

5. Deryagin, B. V.; Krotova, N. A., Electrical theory of adhesion of films to solid surfaces and its experimental foundation. *Uspekhi Fiz. Nauk* **1948,** *36* (11), 387-406.

6. Derjaguin, B.; Krotova, N.; Karassev, V.; Kirillova, Y.; Aleinikova, I., Electrical phenomena accompanying the formation of new surfaces, and their role in adhesion and cohesion. *Progress in Surface Science* **1994,** *45* (1-4), 95-104.

7. Weaver, C., Adhesion of metals to polymers. *Faraday Special Discussions of the Chemical Society* **1972,** *2*, 18-25.

8. Possart, W., Experimental and theoretical description of the electrostatic component of adhesion at polymer/metal contacts. *International Journal of adhesion and adhesives* **1988,** *8* (2), 77-83.

9. Weaver, C., Adhesion of thin films. *Journal of vacuum science and technology* **1975,** *12* (1), 18-25.

10. Pocius, A. V., *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction*. Hanser Publishers Munich, 2012.

11. (a) Voyutskiĭ, S., The diffusion theory of adhesion. *Rubber Chemistry and Technology* **1960,** *33* (3), 748-756; (b) Voyutskii, S.; Margolina, Y. L., Sobre la naturaleza de la autoadhesión (autohesión) de sustancias macromoleculares. *Uspekhi khimii* **1949,** *18* (4), 449-461; (c) Voyutskii, S.; Vakula, V., The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion. *Journal of Applied Polymer Science* **1963,** *7* (2), 475-491.

12. Jud, K.; Kausch, H.; Williams, J., Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers. *Journal of Materials Science* **1981,** *16* (1), 204-210.

13. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and surface forces*. Academic press: 2011.

14. Kinloch, A. J., *Adhesion and adhesives: science and technology.* . Chapman & Hall: 1987.

15. Autumn, K.; Sitti, M.; Liang, Y. A.; Peattie, A. M.; Hansen, W. R.; Sponberg, S.; Kenny, T. W.; Fearing, R.; Israelachvili, J. N.; Full, R. J., Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002,** *99* (19), 12252-12256.

16. Rizzo, N.; Gardner, K.; Walls, D. e. a.; Keiper-Hrynko, N.; Ganzke, T.; Hallahan, D., Characterization of the structure and composition of gecko adhesive setae. *Journal of The Royal Society Interface* **2006,** *3* (8), 441-451.

17. Lee, S. H.; Song, H. W.; Park, H. J.; Kwak, M. K., Surface Adaptable and Adhesion Controllable Dry Adhesive with Shape Memory Polymer. *Macromolecular Rapid Communications* **2022,** *43* (8), 2200012.

18. (a) Sameoto, D.; Menon, C., Recent advances in the fabrication and adhesion testing of biomimetic dry adhesives. *Smart Materials and Structures* **2010,** *19* (10), 103001; (b) Lee, H.; Lee, B. P.; Messersmith, P. B., A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. *Nature* **2007,** *448* (7151), 338-341; (c) Full, R. J.; Fearing, R. S.; Kenny, T. W.; Autumn, K., Adhesive microstructure and method of forming same. Google Patents: 2004.

19. https://www.setextechnologies.com/our-brochures/.

20.

https://www.imnovation-hub.com/es/ciencia-y-tecnologia/adhesivo-futuro-imita-habilidades-geckos/?_adin=11551547647.

21. Okamoto, Y.; Klemarczyk, P. T., Primers for bonding polyolefin substrates with alkyl cyanoacrylate adhesive. *the Journal of Adhesion* **1993,** *40* (2-4), 81-91.

22. Prabhu, R. V.; Shetty, P.; Jagtap, R.; Digar, M., Polyethyleneimine as a surface activator for low surface energy substrates bonded with cyanoacrylate adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2021,** *107*, 102840.

23. Shokoohi, S.; Arefazar, A.; Khosrokhavar, R., Silane coupling agents in polymer-based reinforced composites: a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2008,** *27* (5), 473-485.

24. Baldan, A., Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2012,** *38* (0), 95-116.

25. Fourche, G., An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: Fundamentals. *Polymer Engineering & Science* **1995,** *35* (12), 957-967.

26. Bikerman, J. J., *The science of adhesive joints*. Elsevier: 2013.

5 Tratamiento de las superficies

5.1 Introducción

En el capítulo anterior quedo evidenciada la importancia de la limpieza de la superficie de un sustrato para la formación de una unión adhesiva fuerte.

Tanto en los sustratos metálicos como poliméricos se produce la contaminación de la superficie, lo que disminuye su energía superficial.

En la superficie de los metales se pueden observar cuatro zonas que se representan en la figura 5.1. Unida a la superficie prístina se forma una capa del óxido del metal, que se recubre sucesivamente por la adsorción de agua; sustancias orgánicas no-polares; sustancias orgánicas polares y gases. En dependencia del metal y su procesamiento, la capa de impurezas puede tener un grosor de 0.025 mm



Fig. 5.1 Esquema de la superficie de un metal cubierta por capas sucesivas de óxido del metal y la adsorción de agua, sustancias orgánicas no-polares y polares y gases

En los plásticos la contaminación de la superficie tiene su origen en la formulación de los productos comerciales y en la distribución de masas moleculares. Ambos factores son responsables de la presencia

de moléculas con masas moleculares bajas que migran a la superficie de los plásticos. Las formulaciones de los plásticos incluyen plastificantes, antioxidantes y otros compuestos. El mecanismo de la polimerización, por su naturaleza estadística, conduce a la obtención de polímeros polidispersos, con una distribución de masas moleculares ancha, donde están presentes cadenas cortas. La figura 5.2 ilustra el caso de un polímero semicristalino.

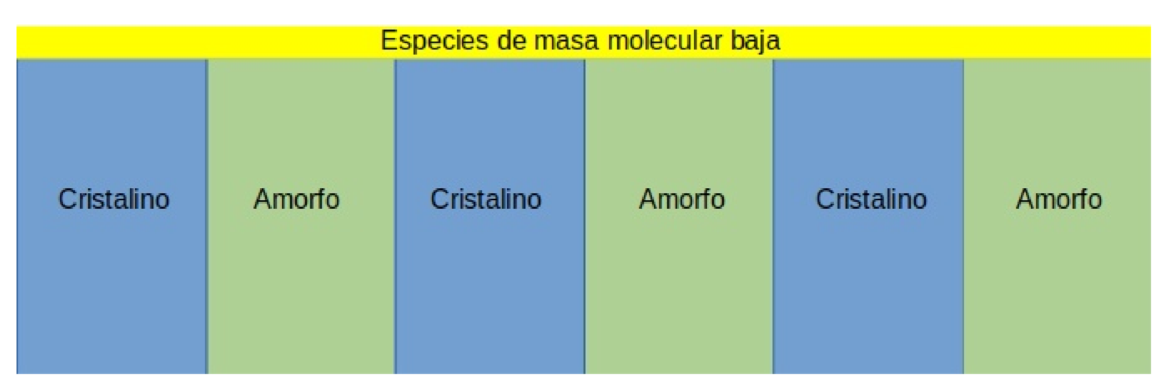


Fig. 5.2. Esquema de un polímero semicristalino con zonas amorfas y cristalinas y la capa superficial formada por las especies de masa molecular baja que migraron del seno del polímero

La limpieza de la superficie de ambos materiales es en primer lugar un paso indispensable para proveer una superficie reproducible para las uniones adhesivas comerciales. En segundo lugar el uso de una superficie limpia garantiza la fortaleza de la unión adhesiva.

5.2 Tratamiento de la superficie de los metales

La preparación de la superficie de un metal para la adhesión requiere de la limpieza de la superficie y el lijado u otra forma de abrasión que además de contribuir a la limpieza de la superficie le produce irregularidades que facilitan la adhesión mecánica. En la medida en que se realiza una limpieza más eficiente se logra una adhesividad mayor.

En general la preparación de la superficie de un metal sigue la vía:

Desgrasado de la superficie → Enjuague → Tratamiento superficial → Enjuague → Secado.

En la figura 5.3 se presentan los resultados de la influencia de la limpieza sobre la resistencia a la cizalladura de una unión Al-Al producida por un adhesivo epoxídico y otro vinil-fenólico. El tratamiento de la superficie se realizó mediante desgrasado por vapor, granallado

y grabado ácido. Los valores de la adhesividad crecieron en ese orden[1].

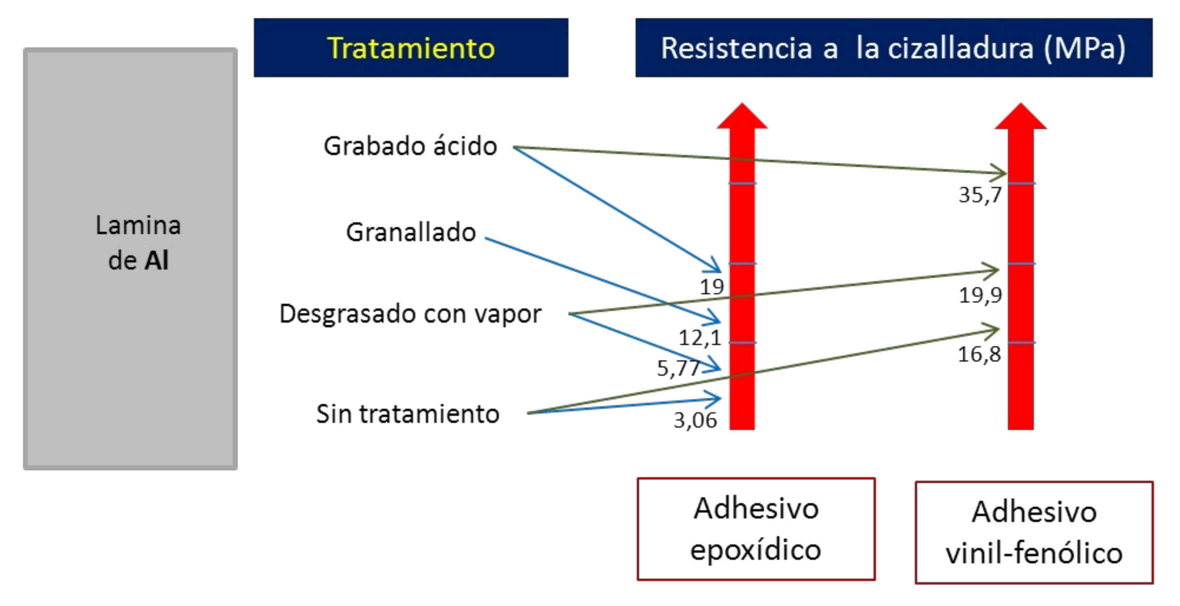


Fig. 5.3 Influencia de la limpieza de la superficie sobre la adhesividad Al-Al. Los valores numéricos se expresan en MPa, obtenidos en ensayos de cizalladura.

Para cualquier superficie metálica puede decirse que:

- La limpieza con el disolvente. Permite la eliminación de aceites, grasas y otras suciedades de la superficie con un disolvente orgánico. La aplicación del disolvente se realiza con vapor, spray, baño de inmersión y lavado mecánico o ultrasónico.

Los disolventes más empleados son:

- Tetracloroetileno.
- Tricloroetileno.
- Azeotropo del triclorotrifluoroetano y la acetona.
- Azeotropo del triclorotrifluoroetano y el alcohol etílico.
- Azeotropo del triclorotrifluoroetano y el cloruro de metileno.

El granadallo. Es una forma de limpieza por abrasión. La técnica más empleada es el chorro de arena; se usan también el cepillado con alambre, el lijado y el fregado abrasivo. Como es un proceso físico solo produce cambios en la superficie del sustrato, no en su naturaleza química.

El grabado ácido. Produce un ataque químico sobre la superficie del metal que cambia el tipo de óxidos que presenta. Se eliminan los que están débilmente unidos a ella y se forma otra capa de óxido que está fuertemente unida a toda la superficie metálica.

Uno de los tratamientos que se emplean para limpiar la superficie del Al fue desarrollado por Eickner en el Forest Products Laboratory y se conoce como grabado FPL[2]. La figura 5.4 muestra el diagrama de flujo de la limpieza del Al.

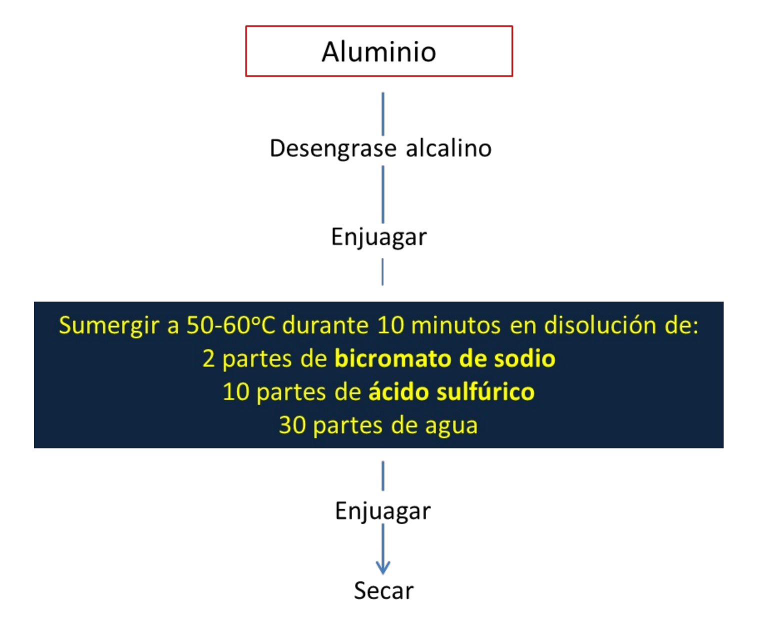


Fig. 5.4 Tratamiento de la superficie del Al mediante el proceso de grabado FPL

El tratamiento crea una capa de óxido uniforme de 5 nm con espigas de 40 nm que favorecen la adhesión mecánica.

5.3 Tratamiento de la superficie de los plásticos.

El tratamiento de la superficie de los plásticos debe cumplir con tres cometidos principales:

1. La eliminación de los compuestos de baja masa molecular que migraron a la superficie y conforman la capa límite débil (figura 5.2).
2. Aumentar la energía superficial de la capa remanente de modo que supere la tensión superficial del adhesivo.
3. Incrementar la rugosidad de la superficie.

Los tratamientos incluyen el uso de disolventes, medios mecánicos, oxidación y plasma[3]. Los disolventes pueden eliminar los contaminantes y aditivos y crear rugosidades. Un ejemplo es la acción de los vapores de tricloroetileno sobre el polipropileno. Hay que tener en cuenta que en dependencia de la interacción disolvente-polímero se puede producir el reblandecimiento del polímero.

El uso de los medios mecánicos elimina la capa límite débil y produce rugosidades en la superficie.

La oxidación elimina también los contaminantes y aditivos e introduce grupos funcionales que incrementan la energía superficial del polímero. Si el oxidante es muy fuerte, como el ácido crómico, se produce también un incremento en la rugosidad superficial.

El uso del plasma produce cambios químicos. Sus efectos sobre la superficie del polímero son: a) la eliminación de los contaminantes y la aparición de reacciones de reticulación; b) la formación de grupos funcionales y c) el injerto del monómero al polímero.

Veamos un tipo de tratamiento oxidativo.

5.3.1 Tratamiento de descarga en corona

Se usa para modificar la superficie de las películas de poliolefinas y otros plásticos. Este tratamiento genera un plasma entre un electrodo y una superficie conectada a tierra sobre la que se encuentra el polímero cuya superficie se quiere modificar. La figura 5.5b, presenta el esquema del funcionamiento de un equipo industrial, figura 5.5a. El generador de alta frecuencia, por lo general de 10 a 20 kHz, produce un pico de alto voltaje entre los electrodos de unos 20 kV. La separación entre los electrodos es de 1 a 2 mm. La película del polímero se mueve sobre un rodillo, que funciona como tierra, y el electrodo que produce la descarga.

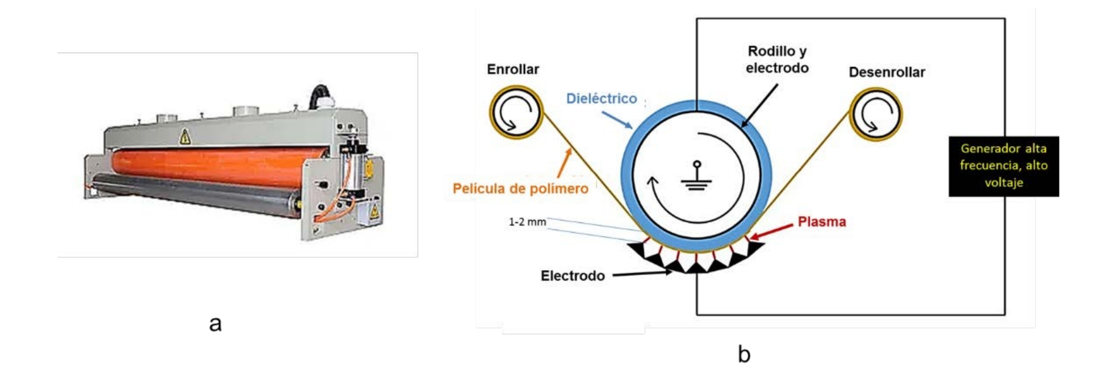


Fig. 5.5 a) Equipo commercial, b) esquema del funcionamiento[4]

Las descargas continuas ionizan el aire produciendo el plasma, que contiene iones, electrones, moléculas neutras excitadas y fotones en la región UV del espectro. Las especies originadas tienen la energía suficiente para producir radicales libres a partir de la ruptura de los enlaces C-C y C-H. Los radicales se oxidan fácilmente y forman grupos funcionales, como los carbonilos, carboxilos, hidroxilos y éteres, en la superficie del polímero.

Un ejemplo es el resultado del tratamiento de descarga en corona al polietileno que incrementa su energía superficial de 31 a 50 mJ/m^2. La velocidad a la que se produce el incremento de la energía superficial depende de la cristalinidad del polímero. Es más lenta en la medida que aumenta la cristalinidad por lo que se debe aumentar el tiempo del tratamiento para obtener los valores deseados de energía superficial.

Owens[5] propuso un mecanismo para la formación de grupos cetónicos en el polietileno producto del tratamiento de descarga en corona.

En un primer paso se produce la abstración de un hidrogeno unido a un carbono terciario para dar un hidroperóxido que se descompone dando un radical alcóxido inestable:

1

$$\sim C(R)(H)-C(H)(H)\sim \xrightarrow[O_2]{h\nu} \sim C(R)(O{-}OH)-C(H)(H)\sim \longrightarrow \sim C(R)(\dot{O})-C(H)(H)\sim + \dot{O}H$$

donde R representa una ramificación alquílica del segmento de la cadena considerada.

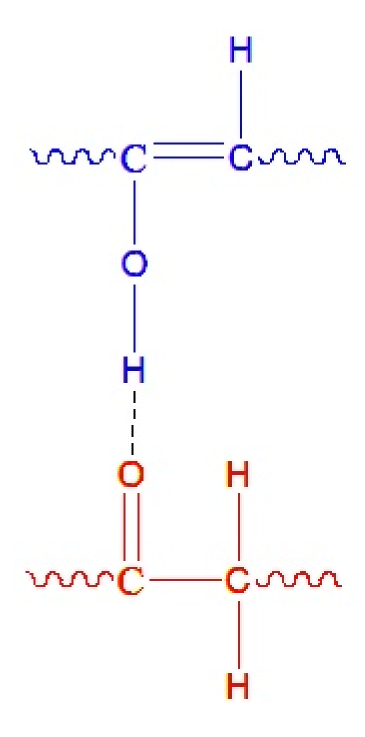
El radical alcóxido se descompone en una cadena de PE con un grupo cetónico y un radical alquilo proveniente de la ramificación de la cadena:

2

La cetona se encuentra en equilibrio con su forma enolica:

3

Este equilibrio es fundamental para explicar la autoadhesión que presenta el PE sometido a un tratamiento de descarga en corona, porque el hidrogeno enólico en una superficie (en azul) puede formar un puente de hidrógeno con el oxigeno de la forma cetónica que está en otra superficie (en rojo):



La figura 5.6 muestra un esquema del resultado del tratamiento de descarga en corona sobre el PE.

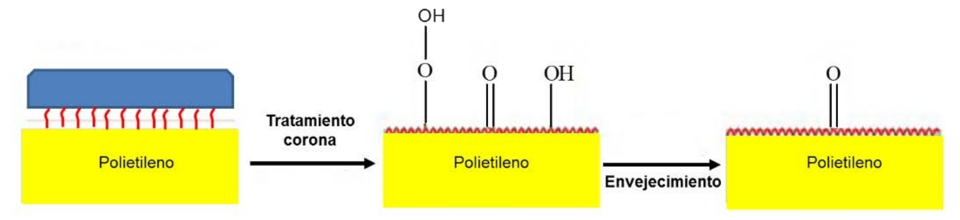


Fig. 5.6 Esquema del efecto del tratamiento de descarga en corona sobre el polietileno.

El tratamiento de descarga en corona se puede efectuar también en objetos de tres dimensiones, como es el caso de un frasco, que se ilustra en la figura 5.7.



Fig. 5.7 Tratamiento de descarga en corona en una línea de frascos

Bibliografía

1. Ebnesajjad, S.; Landrock, A. H., *Adhesives technology handbook*. William Andrew: 2014.

2. Pocius, A. V., *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction*. Hanser Publishers Munich, 2012.

3. Packham, D. E., *Handbook of adhesion*. John Wiley & Sons: 2006.

4. Seidelmann, L. J.; Bradley, J. W.; Ratova, M.; Hewitt, J.; Moffat, J.; Kelly, P., Reel-to-reel atmospheric pressure dielectric barrier discharge (DBD) plasma treatment of polypropylene films. *Applied Sciences* **2017,** *7* (4), 337.

5. Owens, D., Mechanism of corona–induced self-adhesion of polyethylene film. *Journal of applied polymer science* **1975,** *19* (1), 265-271.

6. Pruebas mecánicas

6.1 Introducción

La unión de dos sustratos por medio de un adhesivo depende de las propiedades químicas y físicas del adhesivo, los sustratos y la interfaz (capítulo 4). La fuerza de la unión es equivalente a la tensión que provoca su ruptura, o su límite de resistencia, y su conocimiento es fundamental tanto para los productores como para los consumidores.

La evaluación de la fuerza de adhesión se puede realizar de manera cualitativa y cuantitativa ambas responden a normas internacionales. Las pruebas cualitativas brindan una información rápida y económica sobre la posibilidad de que el adhesivo funcione en un diseño dado.

Las pruebas cuantitativas son más elaboradas y ofrecen mayor información sobre la resistencia de la unión del adhesivo y el sustrato. Sus resultados dependen del tipo de tensión al que se somete la unión.

En la figura 6.1 se presentan, entre otras, tres de las fuerzas más importantes que pueden actuar sobre una unión adhesiva y ser medidas: la tensión, la cizalla y el pelado.

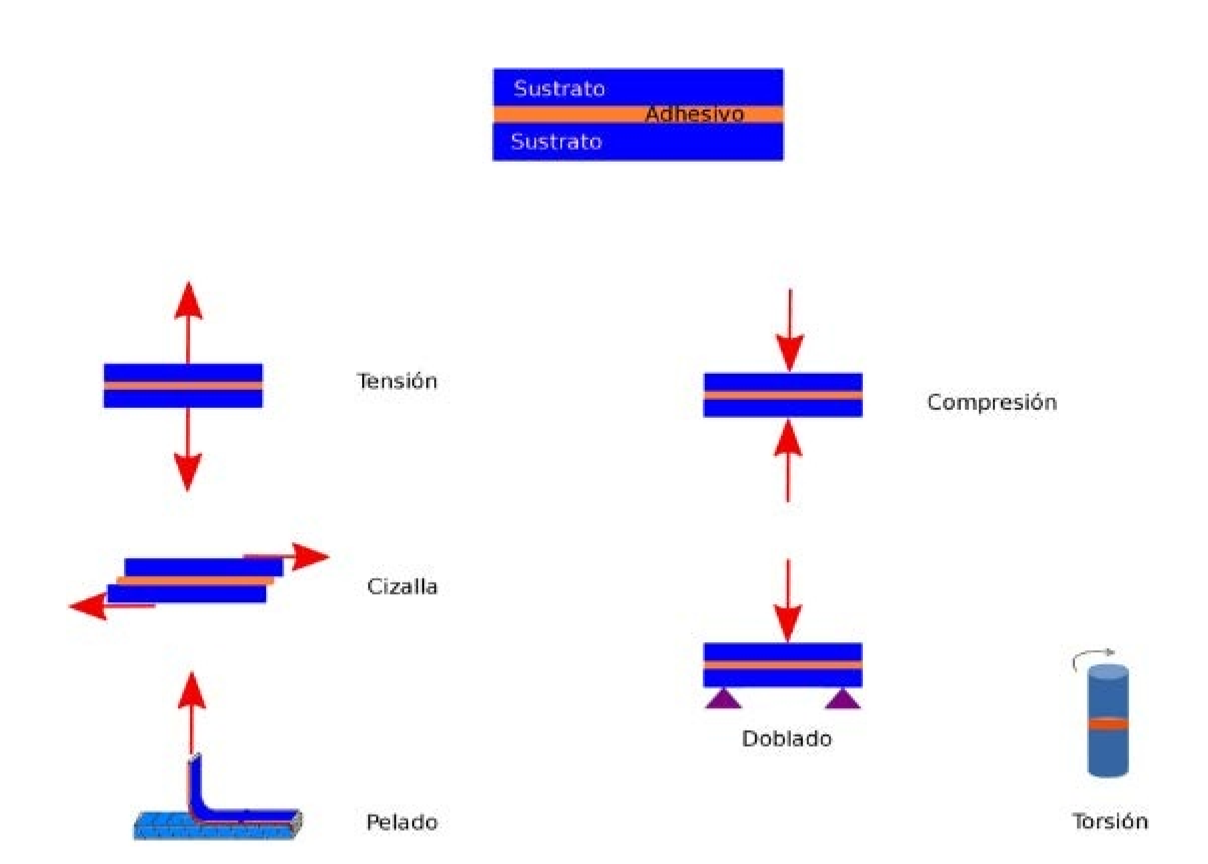


Fig. 6.1 Fuerzas que pueden actuar sobre una unión adhesiva.

Los resultados de las mediciones cuantitativas permiten un control de la calidad del adhesivo al comprobar que estos sean iguales, dentro del error experimental, de un lote a otro o que no pierden sus propiedades por envejecimiento durante el almacenamiento. Permiten también evaluar la eficacia del tratamiento superficial que se realiza al sustrato y otras consideraciones acerca del uso que se quiere dar al adhesivo.

Se pueden realizar dos tipos fundamentales de pruebas. Una en la que los ensayos se realizan sobre la muestra del polímero que constituye el adhesivo; mientras que en la otra, más compleja, los ensayos se efectúan sobre la junta formada por el adhesivo y el sustrato.

Una prueba simple es la medición del ángulo de contacto entre el adhesivo líquido y el sustrato (capítulo 3) que permite saber si el pegamento moja la superficie del sustrato y determinar el trabajo de adhesión (capítulo 4), aunque no representa la energía total de la ruptura de la unión ni se ha establecido una relación univoca entre el ángulo de contacto y la fortaleza de la unión.

Pruebas cualitativas

En los casos en que se tienen varios adhesivos como candidatos para unir un tipo de sustrato se puede aplicar una prueba cualitativa para eliminar los que no son evidentemente apropiados. La norma ASTM D3808 (Método de ensayo estándar para la determinación cualitativa de la adhesión de adhesivos a sustratos por adhesión puntual) sirve de guía para ello. La forma de operar es:

1. Preparar los sustratos seleccionados utilizando técnicas similares a las que se emplearan en el servicio.
2. Mezclar una cantidad del adhesivo seleccionado de acuerdo con las especificaciones del fabricante.
3. Depositar pequeñas manchas del adhesivo (típicamente de 5 a 10 mm de diámetro) en los sustratos utilizando técnicas de aplicación y curado comparables a las esperadas en servicio o especificadas por el fabricante.
4. Utilizar una espátula delgada de acero inoxidable (o algo similar) para sacar o levantar la mancha del sustrato y evaluar cualitativamente la facilidad con la que se produjo la separación.

A los adhesivos que presentan mejores resultados se les hacen las pruebas cuantitativas.

6.2 Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas son las más importantes y son análogas a las realizadas a los sólidos elásticos, empleando los mismos equipos, como se aprecia en la figura 6.2.

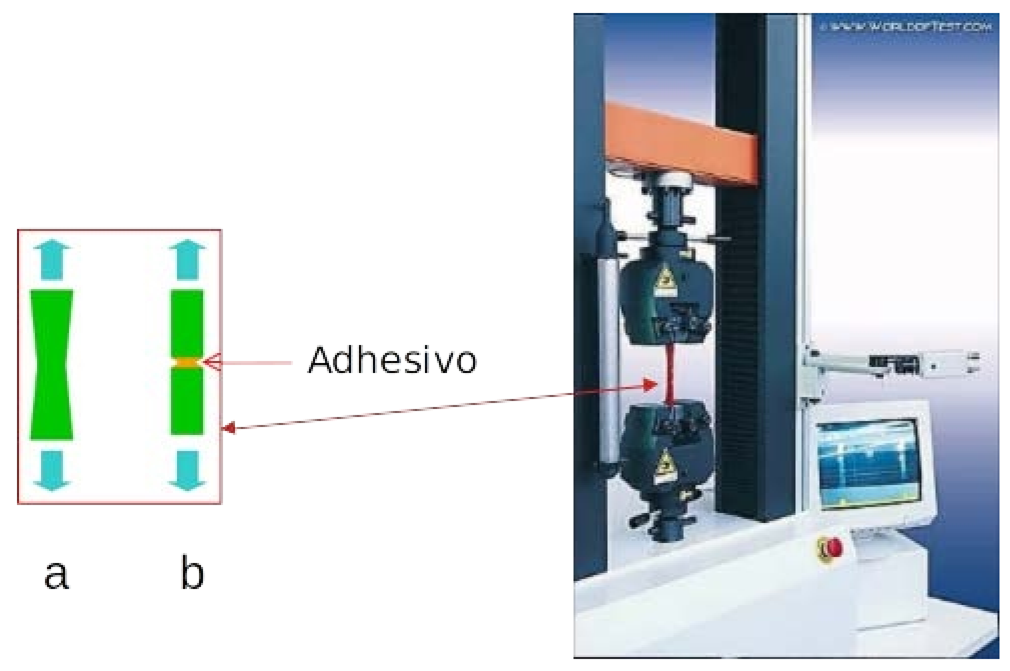


Fig. 6.2 Dinamómetro, equipo para la determinación de la tensión: a) probeta metálica, b) probeta con el ensamblado sustrato-adhesivo

Las mediciones se realizan de acuerdo a normas internacionales, como la ASTM (*The American Society for Testing and Materials) y la ISO (International Standards Organization*)

Las normas establecen las condiciones para realizar la medición y garantizan que los resultados sean comparables. Existen muchas normas, pero aquí trataremos solo algunas referentes a la tensión, la cizalla y el pelado.

6.2.1 El ensayo de tensión

Cuando se emplea un adhesivo que pega fuertemente los sustratos la aplicación de una fuerza para separarlos provoca la fractura del polímero que constituye el adhesivo, es decir, el fallo de la unión es de naturaleza cohesiva, como se muestra en la figura 6.3.

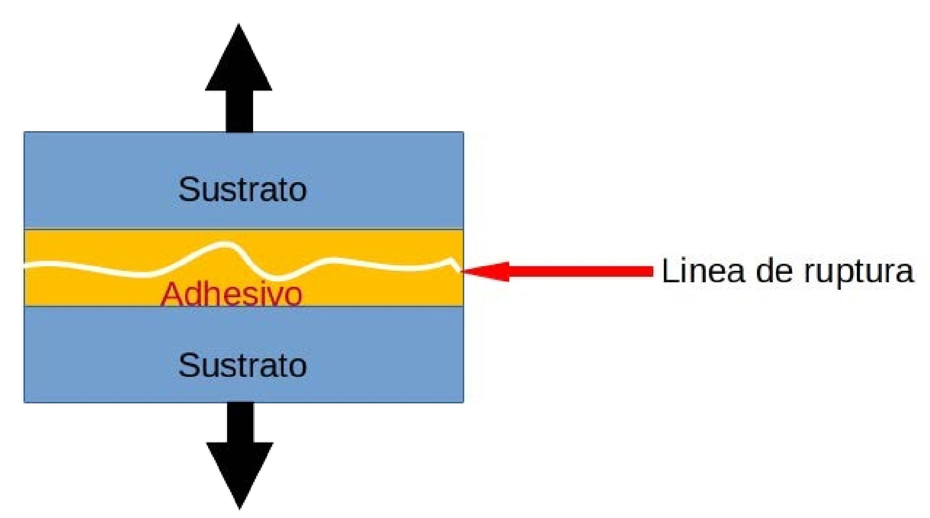


Fig. 6.3 Ruptura de una unión adhesiva al superar la tensión la fuerza cohesiva del polímero (adhesivo)

Considerando que los sustratos no participan en la ruptura se evalúa la tensión que soporta el adhesivo a partir de ensayos de tensión vs deformación realizados a probetas confeccionadas con el polímero.

La figura 6.4 muestra las dimensiones en mm de dos tipos de probetas empleadas en este ensayo de acuerdo a la norma EN ISO 527-2[1].

Los resultados de la medición pueden ilustrarse mediante la figura 6.5. La curva de tensión-deformación obtenida puede usarse para determinar el módulo de Young, la fuerza de tensión y la deformación de ruptura.

Los valores de la tensión para los adhesivos más fuertes son del orden de 60 MPa.

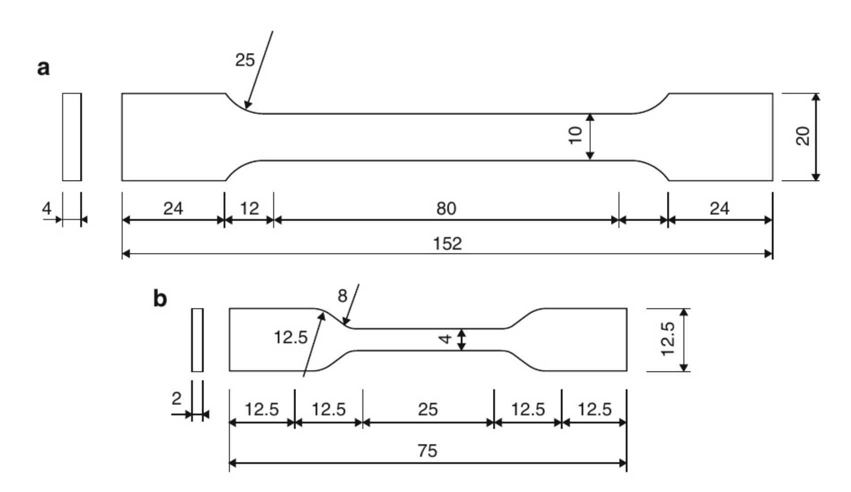


Fig. 6.4 Dimensiones en mm de las probetas empleadas en el ensayo de tensión de acuerdo a la norma EN ISO 527-2



Fig. 6.5 Esquema de una curva de tensión vs deformación para el ensayo de tensión de una muestra del polímero que constituye un adhesivo

Un ejemplo del uso de estas mediciones en los trabajos de investigación se encuentra en un estudio sobre adhesivos epoxidicos[2] donde se reporta una tensión de 27.519 ± 0.845 Mpa, correspondiente al promedio de los resultados para 6 probetas. Se usó la norma francesa NF T 76-142 (*Adhésifs structuraux - Méthode de préparation de plaques d'adhésifs structuraux pour la réalisation d'éprouvettes d'essai de caractérisation*), semejante a la EN ISO 527-2. La reproducibilidad de los resultados se aprecia en la figura 6.6a.

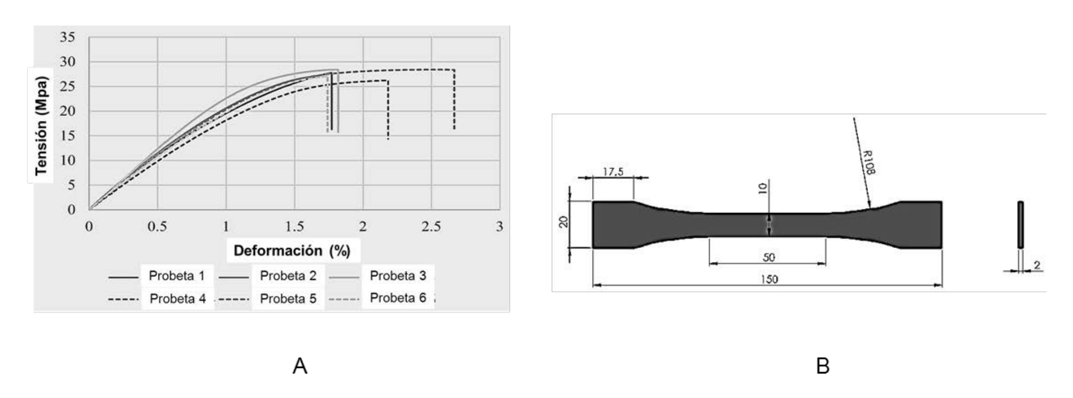


Fig. 6.6 A) Resultados de la medición de la prueba de tensión según la norma francesa NF T 76-142 para 6 probetas de un pegamento epoxídico. B) Esquema de las probetas.

Los ensayos de tensión se realizan también a las probetas formadas con los sustratos y el adhesivo.[3]

La norma ASTM D897 (Método de prueba estándar para las propiedades de tracción de la unión adhesiva) establece como medir la tensión correspondiente a un adhesivo aplicado a sustratos metálicos. Es necesario hacer las probetas o especímenes a los que se les aplica

el adhesivo (figura 6.7a). Las probetas se colocan después en los soportes (fig. 6.7b y 6.7c) que permitirán sujetarlos a las mordazas de un equipo como el mostrado en la figura 6.2, donde se realizará la determinación.



Fig. 6.7 a) Probeta metálica para la medición de la tensión de un sistema adhesivo-sustrato metálico de acuerdo a la norma ASTM D987; b) soporte para la probeta; c) conexión con tornillos del soporte para conectarlo al dinamómetro.

Otra norma con el mismo objetivo es la ASTM D2095 (Resistencia a la tracción de adhesivos mediante muestras de barras y varillas). Las probetas que se emplean para esta norma son más fáciles de construir ya que pueden tener las formas de varillas o de barras.

En la figura 6.9 se puede apreciar el tipo de probeta de forma cilíndrica y como se alinean antes de llevarlas al dinamómetro.

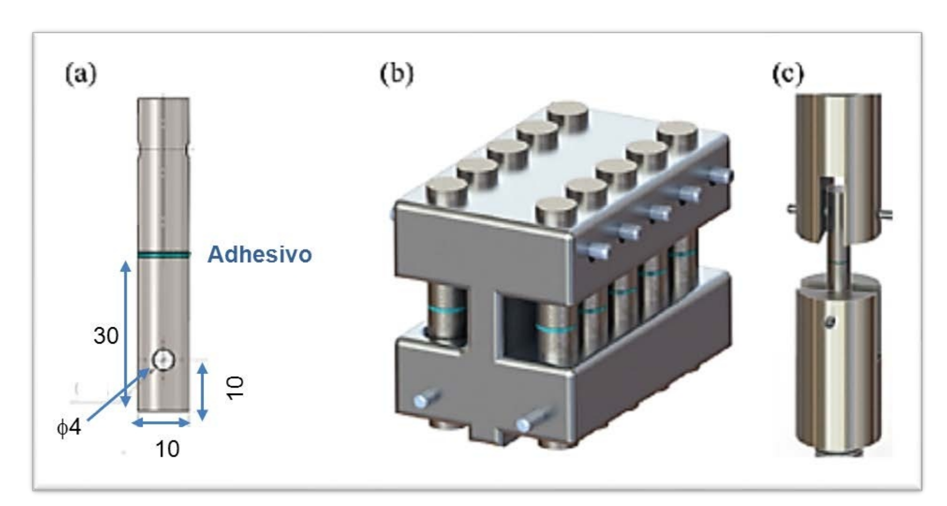


Fig. 6.8 (a) Probeta metálica para la medición de la tensión de un sistema adhesivo-sustrato metálico de acuerdo a la norma ASTM D2095. (b) Alineación de las probetas. (c) Agarre de las probetas por las mordazas del dinamómetro.

Un ejemplo de su uso en las investigaciones en el campo de los adhesivos es el estudio de la influencia del tratamiento de la superficie del

Ti sobre su adhesión mediante un pegamento de película epoxídica. Los valores de tensión obtenidos están entre 50 y 51 Mpa.[4]

En la figura 6.8 se muestra el esquema de las probetas en forma de barra y como se sujeta al dinamómetro.

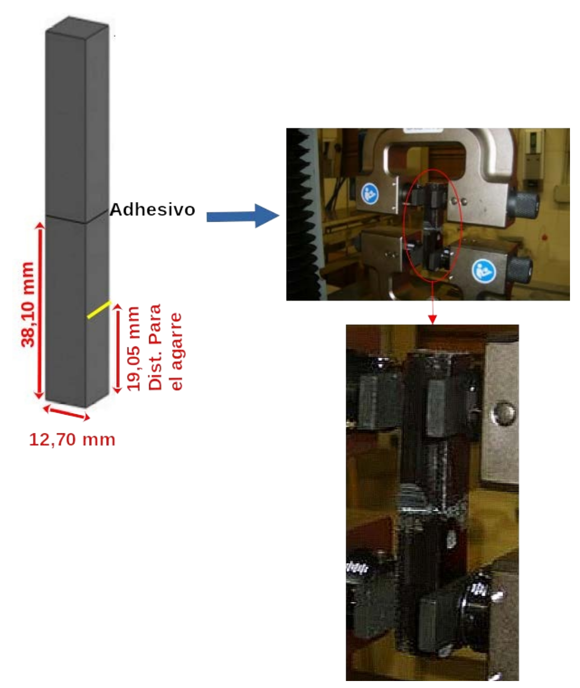


Fig. 6.9 Probeta en forma de barra según la norma ASTM D2095 y su agarre a un dinamómetro

Este tipo de probeta se ha empleado en el estudio de pastas de adhesivos epoxídicos con nano rellenos empleadas para unir materiales compuestos formados por resinas epoxídicas y nanorellenos de carbono[5]. En la figura 6.10 se reproducen los resultados obtenidos para 8 probetas correspondientes a diferentes composiciones del sustrato y las pastas adhesivas. Las mediciones se encuentran en el rango de 4 a 21 Mpa.

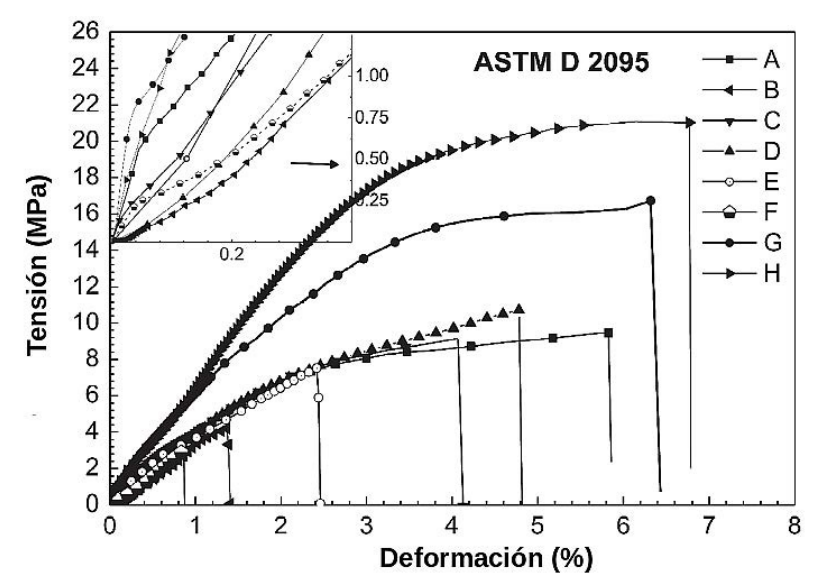


Fig. 6.10 Resultados de la prueba de tensión para 8 probetas de materiales compuestos formados por resinas epoxídicas y nano rellenos de carbono unidas con pastas de adhesivos epoxídicos con nano rellenos.

La distribución de la tensión en todos los tipos de probetas descritos depende de:

- La relación entre el espesor del adhesivo y la dimensión de la junta.
- De la homogeneidad de la capa del adhesivo, es decir, de las variaciones que pueda tener su espesor.
- De la alineación de la probeta.

El resultado de la medición se expresa como: Fuerza de ruptura/área transversal del adhesivo.

Se recomienda que los resultados reportados se tomen con mucha cautela.

6.2.2 El ensayo de cizalla

El ensayo de cizalla se puede realizar para muestra con distintas configuraciones, representadas en la figura 6.11 .

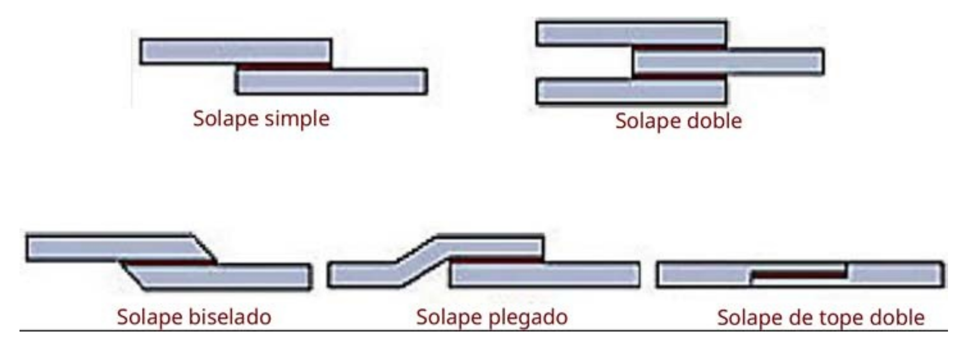


Fig. 6.11 Distintos arreglos de sustratos solapados.

El ensayo más utilizado es el de solape simple. La probeta se confecciona de acuerdo a la norma ASTM D1002 – 10 (*Método de prueba estándar para la resistencia al corte aparente de muestras de metal unidas adhesivamente con juntas de solape simple mediante carga de tensión metal con metal)*. El esquema se muestra en la figura 6.12; así como, la forma en que se sujeta por las mordazas del dinamómetro.

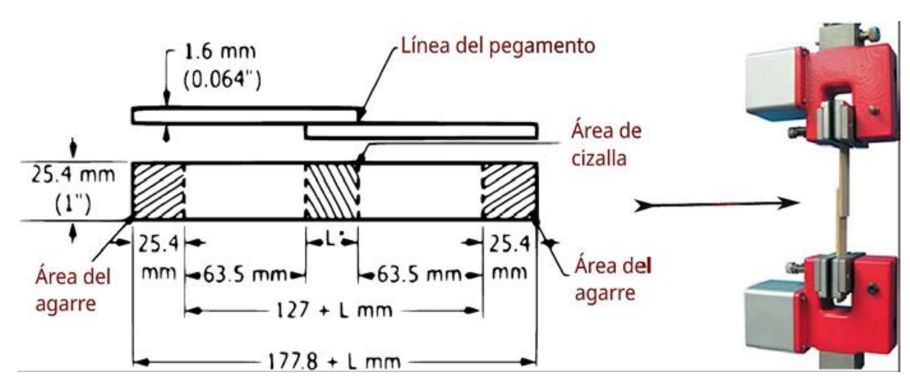


Fig. 6.12 Plano de la probeta para la prueba de cizalla de una muestra de solape simple tomado de la norma ASTM D1002 - 10

El resultado de la medición se expresa como: fuerza de ruptura/área de solapamiento.

En la figura 13 se aprecia la dependencia lineal entre la fuerza de ruptura y el área de la unión.

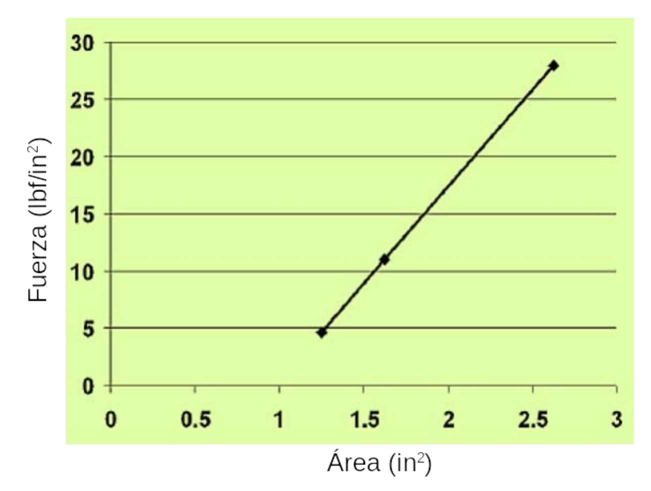


Fig. 13 Variación de la fuerza de ruptura de una unión de solape simple con el área de adhesión.

6.2.3 El ensayo de pelado

El pelado es la separación de un sustrato flexible, como una cinta adhesiva, que está unido a uno rígido, como se aprecia en la figura 6.13.

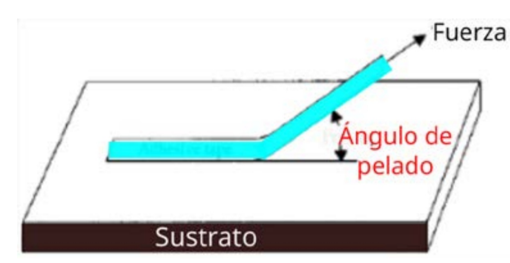


Fig. 6.14 Despegue de un sustrato mediante el pelado

El ensayo de pelado se realiza a 90°, a 180° (figura 6.15) y en T (figura 6.16). P es la fuerza de pelado, definida como la fuerza necesaria para separar los sustratos dividida por el ancho de la tira pelada. Las unidades se expresan en N/m.

Para el pelado a 90° P viene dada por:

$$P = G_a$$

Donde G_a es el trabajo de despegue.

Para el pelado a 180°:

$$P = G_a/2$$

El factor 2 se introduce para compensar que el punto en que se aplica la carga se mueve el doble de la distancia del frente de desprendimiento.

Los resultados del ensayo de pelado pueden emplearse para la comparación cualitativa de la efectividad de diferentes adhesivos.

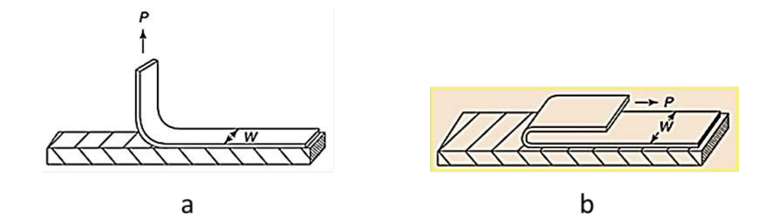


Fig. 6.15 Ensayos de pelado: a) a 90° y b) a 180°. P es la fuerza de pelado y W el ancho de la tira

La norma ASTM D1876 (*Método de prueba estándar para la resistencia al pelado de adhesivos (prueba de pelado en T*) regula la determinación del pelado en T, como se ilustra en la figura 6.16. Para la preparación de las probetas se unen primero las láminas del sustrato con un ancho de 152 mm y luego se cortan a un ancho de 25 mm.

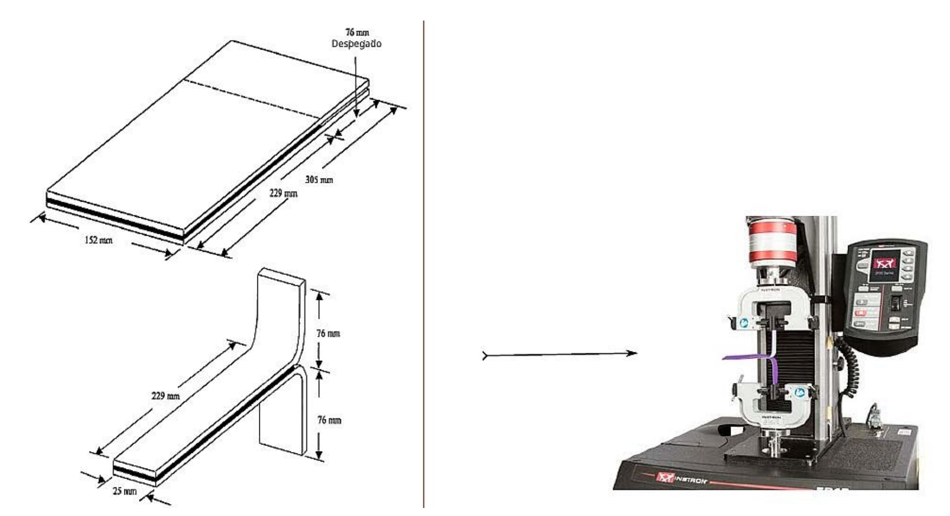


Fig. 6.16 Ensayo del pelado en T según la norma ASTM D1876. Izquierda, plano para la preparación de las probetas. Derecha, vista del ensayo en un dinamómetro

Pelado a 180°

Este ensayo se realiza de acuerdo a la norma ASTM D-0903. (*Método de prueba estándar para determinar la resistencia al pelado o despegado de uniones adhesivas*). Se aplica cuando uno de los sustratos es lo suficientemente flexible como para doblarse a 180° y el otro es rígido, como metales, madera, vidrio, etc.

La probeta empleada en esta norma está compuesta de dos piezas de 2.54 cm x 30.4 cm and 2.54 x 20.32 cm unidas por 15.24 cm a partir de uno de los extremos. El ancho para metales y plásticos es de 1.6

mm (1/16”); para madera 3.2 mm (1/8”) y 1.9 mm para goma. Se requieren 10 réplicas para un ensayo.

En la figura 6.17 a) se muestra el esquema de la probeta sujeta a las mordazas del dinamómetro, donde se aprecia la presencia de un plato que garantiza la alineación de la probeta, de modo que el ángulo del pelado se mantenga en 180 º.

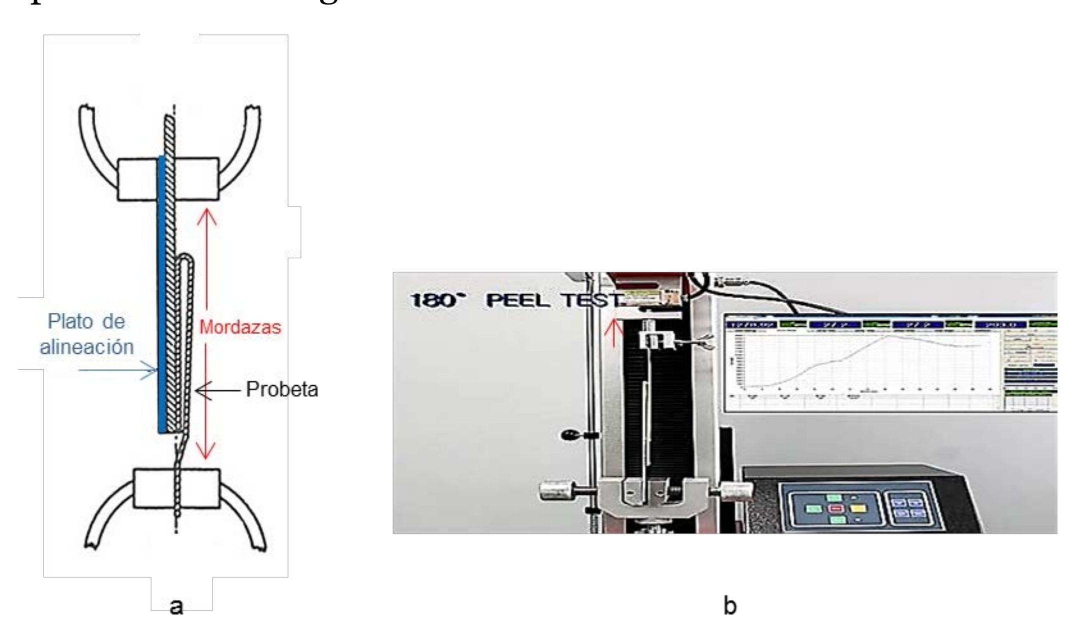


Fig. 6.17 Ensayo de pelado a 180º: a) esquema de la probeta sujeta por las mordazas y el plato de alineación; b) ejecución del ensayo en un dinamómetro. Ver el video en https://www.youtube.com/watch?v=KXGueBivD2w

Pelado a 90º

La norma ASTM D6862-11(2021) se aplica a la unión de un sustrato flexible y uno rígido. Los resultados dependen del espesor de los sustratos empleados para la fabricación de las probetas y debe especificarse o el sustrato flexible deberá tener un espesor de 0,60 mm (0,025 pulgadas) y el rígido un espesor de 1,60 mm (0,060 pulgadas).

El ensayo de pelado a 90º se realiza en una maquina donde el sustrato rígido está sujeto a un soporte móvil y el sustrato flexible está sujeto a la pinza del equipo que registra la fuerza que provoca el despegue. La máquina sincroniza la fuerza de tensión con el movimiento horizontal del sustrato rígido.

En dependencia de los usos del adhesivo se realizan algunas modificaciones. Así, en la figura 6.18 se muestra el ensayo realizado a una

cinta adhesiva según la norma ASTM D-3330 y en la figura 6.19 se aprecia la determinación de la resistencia al despegue por pelado de una lámina de aluminio que sella un pote de alimento.

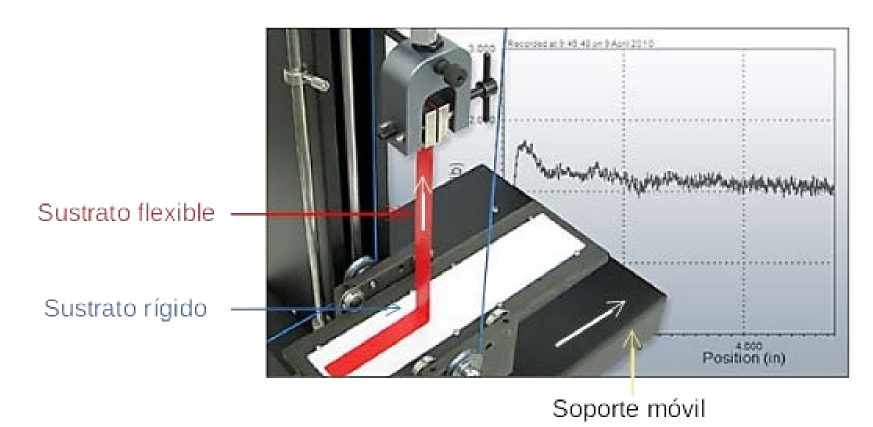


Fig. 6.18 Ensayo de pelado a 90° para una cinta adhesiva según la norma ASTM D-3330. Detrás se ve la curva de la fuerza de pelado contra la posición de la frontera



Fig. 6.19 Determinación de la resistencia al despegue por pelado a 900 de una lámina de aluminio que sella un pote de alimento.

La fuerza adhesiva medida por el ensayo de pelado depende del ángulo de pelado. En la figura 20 se observa la variación de la fuerza de pelado contra la distancia a la que se mueve la línea de separación de los sustratos para las medidas realizadas al despegue de una cinta a diferentes ángulos de pelado[6]. Se observa que la fuerza de pelado crece al disminuir el ángulo de pelado.

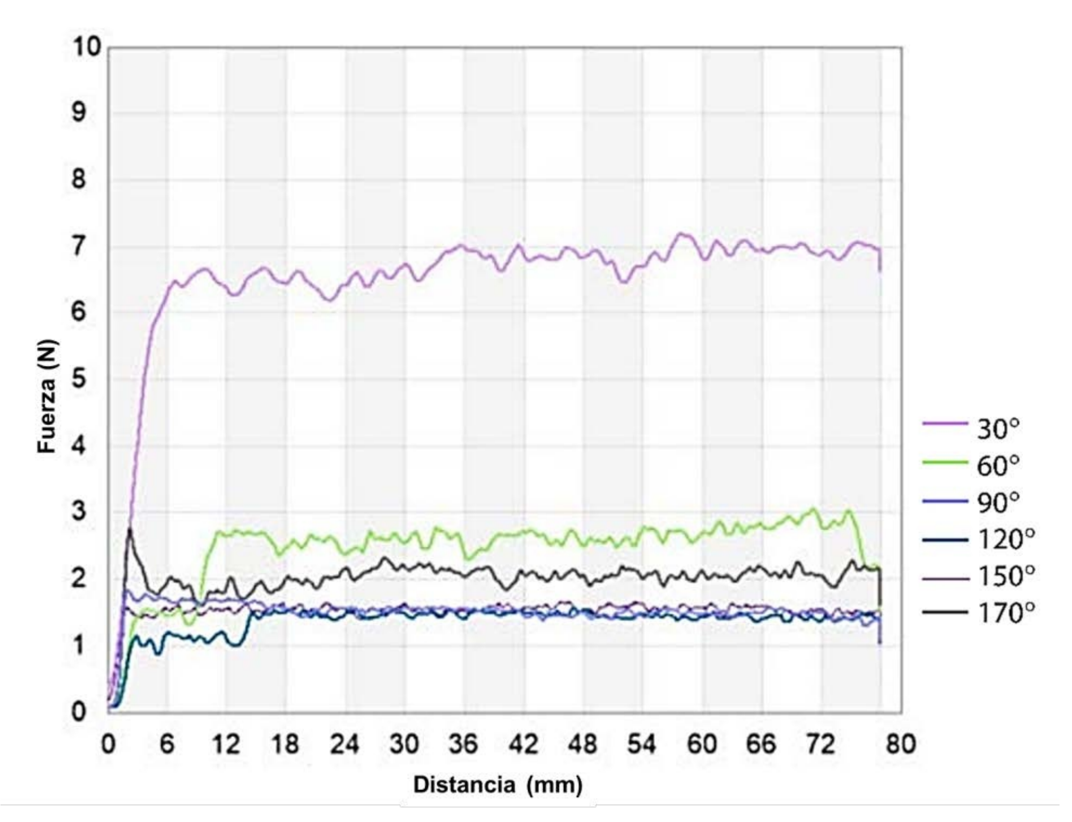


Fig. 6.20 Fuerza de pelado contra la distancia a la que se mueve la línea de separación de los sustratos para las medidas realizadas al despegue de una cinta a 30°, 60°, 90°, 120°, 150° y 170°.

Bibliografía

1. da Silva, L.; Öschner, A.; Adams, R., Handbook of Adhesion Technology (2 volumes), Springer. *Heidelberg, Germany* **2018**.

2. Monteiro, J.; Campilho, R.; Marques, E.; Da Silva, L., Experimental estimation of the mechanical and fracture properties of a new epoxy adhesive. *Applied Adhesion Science* **2015**, *3*, 1-17.

3. Devries, K.; Adams, D., Chapter 6. Mechanical testing of adhesive joints. Chaudhury, M. & Pocius, AV (Eds.) Adhesion science and engineering. 2. Surfaces, chemistry & applications. Amsterdam, Elsevier Science BV: 2002.

4. Ardila-Rodríguez, L. A.; Boshuizen, B.; Rans, C.; Poulis, J. A., The influence of grit blasting and UV/Ozone treatments on Ti-Ti adhesive bonds and their durability after sol-gel and primer application. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2021**, *104*, 102750.

5. Vietri, U.; Guadagno, L.; Raimondo, M.; Vertuccio, L.; Lafdi, K., Nanofilled epoxy adhesive for structural aeronautic materials. *Composites Part B: Engineering* **2014,** *61*, 73-83.

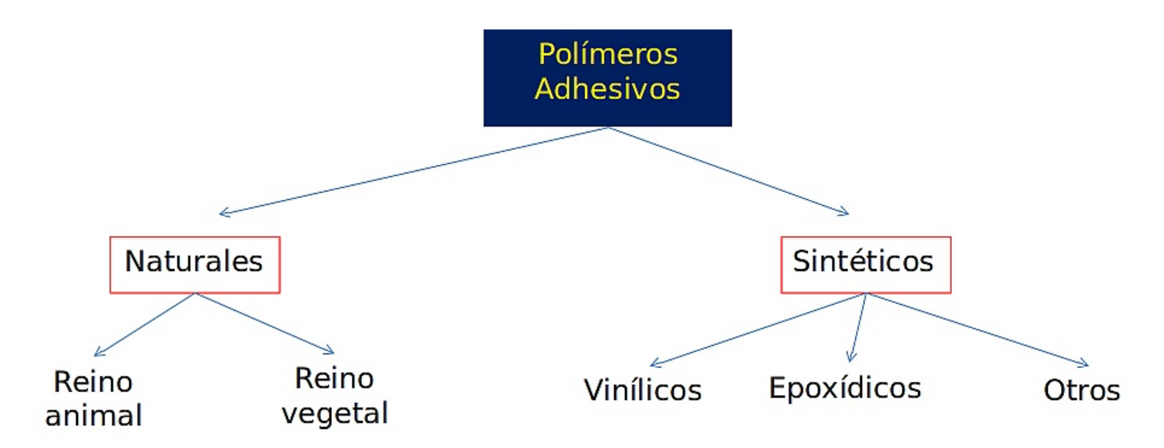
6. https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/p im_document_file/applications/application_note/14417/an_01-00143-en.pdf Adhesive Force Measurement with Different Peeling Angles.

7 Adhesivos de polímeros naturales

7.1 Introducción

En los capítulos anteriores se presentaron aspectos básicos relacionados con las teorías de la adhesión, el tratamiento de las superficies de los sustratos y las medidas de la fortaleza de la adhesión. Los capítulos que siguen están dedicados a los aspectos químicos de los adhesivos. Como se ha explicado anteriormente el componente principal de los adhesivos es un polímero o un precursor de la polimerización. En el esquema 7.I se muestra que los adhesivos puedan ser derivados de los polímeros naturales o los sintéticos. Los adhesivos naturales proceden tanto del reino vegetal como del animal. Mientras que los sintéticos pueden estar formados por polímeros vinílicos, epoxídicos, siliconas, poliuretanos y otros.

Los adhesivos naturales pueden emplearse para la fabricación de envases y otros productos ecológicos que no dañan el medio ambiente. Tuvieron su auge en la primera mitad del siglo XX y fueron desplazados por los polímeros sintéticos. Uno de ellos fue el poli(acetato de vinilo) que se trata en el capítulo 8.



Esquema 7.I Adhesivos naturales y sintéticos

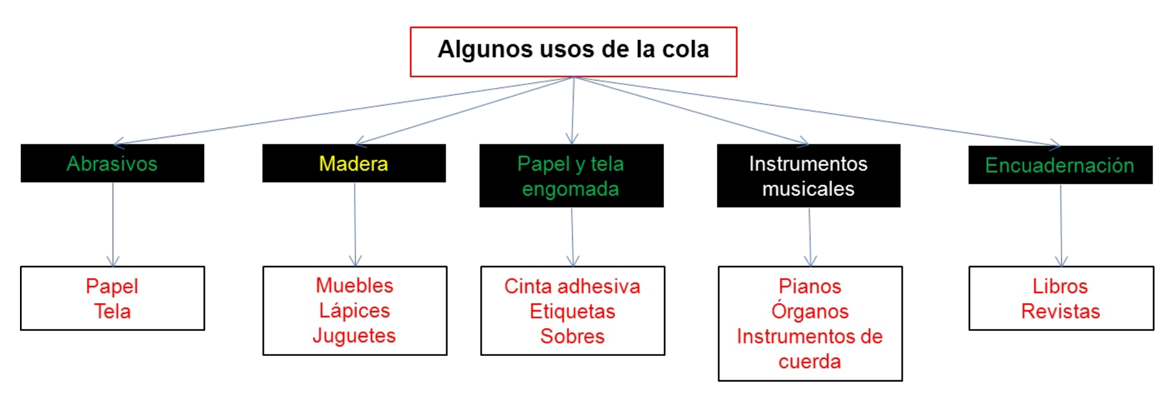
7.2 Adhesivos derivados del reino animal

La mayor parte de los adhesivos provenientes del reino animal se fabrican a partir del colágeno y de la caseína.

El colágeno es una proteína estructural que constituye alrededor del 30 % de la masa proteica de los animales. Se ha obtenido principalmente de residuos de bovinos y de la piel, los huesos y los cartílagos de los cerdos. Además de especies marinas, vertebrados e invertebrados, se extrae de la piel, los huesos, los cartílagos y las escamas[1].

El pegamento obtenido a partir del colágeno se denominó "cola" y se empleó durante cientos de años para unir la madera. No se sabe cuándo se descubrió pero posiblemente ocurrió de forma accidental cuando se observó que al cocinar los huesos y la piel de los animales se producía una disolución pegajosa que formaba una gelatina al enfriarse.

En la antigüedad se usó por griegos y romanos en construcciones de madera con fines civiles y militares[2]. Hasta el siglo XVII la cola se elaboraba por quienes la empleaban para sus trabajos. Fue en 1690 que se creó en Holanda la primera fábrica para la producción de cola y ya en el siglo XIX había fábricas en varios países europeos y los EEUU. El esquema 7.II muestra las aplicaciones principales que tenía la cola animal a mediados del siglo XX[3].



Esquema 7.II Algunos usos de la cola animal a mediados del siglo XX.

Los usos de la cola como adhesivo fueron disminuyendo a partir de la introducción de los adhesivos sintéticos como el poli(acetato de vinilo) en dispersión acuosa (véase el capítulo 8) en la década de 1940. No obstante, la cola se usa todavía en aplicaciones especiales como la construcción de tubos de órganos, la fabricación de instrumentos de cuerda, la reparación de pianos y la restauración de antigüedades. La fabricación de violines es un ejemplo de cómo la cola forma parte de la filosofía de los lutieres y la calidad de los instrumentos[4]. La cola ofrece la posibilidad de despegar las partes del violín si se cometió algún error porque el pegamento se puede quitar con agua caliente o calor y vapor.

La cola se vende en forma de partículas, como se observa en la figura 7.1, que se disuelven en agua caliente. El pegamento se aplica en el estado líquido y para lograrlo es necesario mantenerlo caliente.



Fig. 7.1 La cola en forma de partículas y mantenida en el estado líquido por calentamiento. A la derecha un órgano, cuya construcción requiere del uso de la cola.

La caseína es la proteína principal de la leche de vaca con una concentración del 3 %. Además de sus usos en la preparación de alimentos, medicinas y cosméticos, se emplea para la producción de adhesi-

vos. Para este fin, la caseína se obtiene a partir de la leche descremada ya que la grasa disminuye la adhesividad del pegamento. El producto se separa por pasos sucesivos de acidulación, filtración, lavado de los coágulos, neutralización, secado y molido.

El pegamento de caseína es resistente a la humedad y une fuertemente la madera, por lo que fue el pegamento favorito para la madera, el mobiliario y el plywood hasta que cedió su lugar a los adhesivos de resinas fenólicas (1931-1935), de urea formaldehido (1937), de resorcinol formaldehido (1943) y los copolímeros del poliacetato de vinilo resistentes al agua (en los años 1970). En la actualidad se emplea para pegar etiquetas de productos de vidrio como botellas de vino y cerveza; papel de cigarrillos y en el ensamblado de estructuras que deben ser amigables con el medio ambiente.

7.3 Adhesivos derivados del reino vegetal

El almidón, muy abundante en la naturaleza, es una de las fuentes de producción de adhesivos, así como, su derivado la dextrina. Ambos pegamentos alcanzaron un máximo de popularidad entre 1920 y 1935. Al igual que la cola y la caseína fueron sustituidos por los adhesivos sintéticos pero aún mantienen su importancia en algunas aplicaciones, como la fabricación de cartón corrugado, bolsas y saco de papel; el etiquetado y la goma para sobres.

7.3.1 Almidón

El almidón se encuentra principalmente en las semillas, frutos y tubérculos. Las plantas lo producen como una forma de almacenamiento de la energía química proveniente de la fotosíntesis. El almidón y la celulosa son polímeros de la glucosa que se diferencian solo por el enlace glucosídico:

El almidón consta de dos tipos de polímeros:

- **la amilosa**, formada por unidades monoméricas de α-D-anhidroglucopiranosa ($\bar{X}_n$ = 1 600 a 1 900) unidas linealmente por enlaces 1-4 con poca o ninguna ramificación.

- **la amilopectina**, también con enlaces 1-4 pero con ramificaciones formadas en el grupo alcohólico primario en C-6. El grado de polimerización es de 10 a 20 mayor que el de la amilosa.

En dependencia de la fuente del almidón el contenido de amilosa es de 20 a 30 % en peso.

El almidón se encuentra en forma de gránulos de diferentes formas, esféricas, ovaladas, poligonales, lenticulares, alargadas y otras, como se aprecia en la figura 7.2. El grano está formado por capas en forma de anillos y tiene un carácter semicristalino[5]. Para obtener los adhesivos de almidón es necesario romper estos gránulos, lo que puede realizarse por diferentes tratamientos al almidón nativo: a) térmico, b) con álcali, c) con ácido y d) oxidativo.[6]

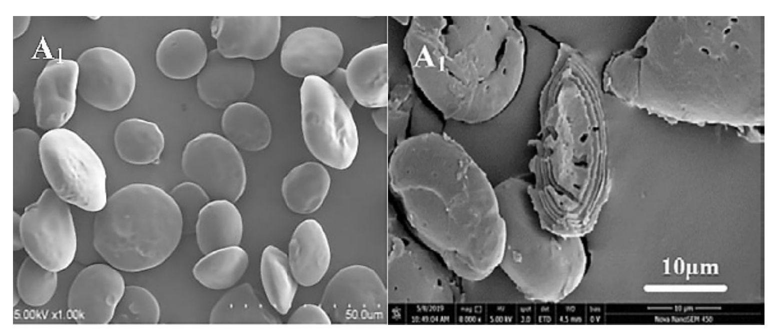


Fig. 7.2 A la izquierda la imagen de la microscopía electrónica del almidón de trigo (x 10k) y a la derecha la imagen de la estructura de los anillos de crecimiento. Tomado de Sun et. al.[5]

La figura 7.3 muestra un esquema del tratamiento térmico al almidón.

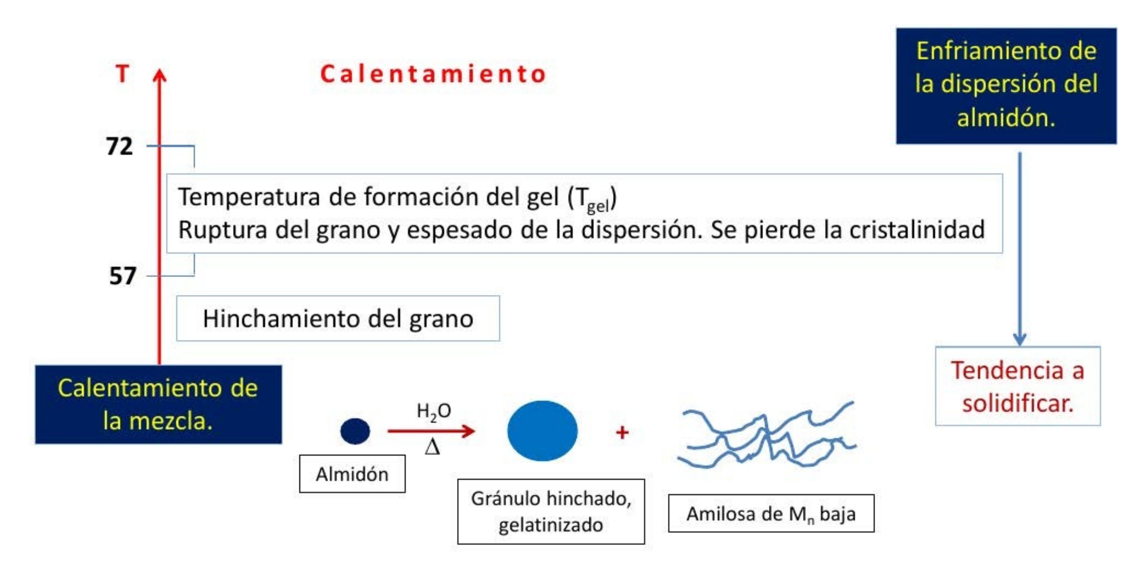


Fig. 7.3 Esquema del tratamiento térmico del almidón

El almidón se dispersa en agua y se calienta. Los gránulos se hinchan inicialmente y luego explotan provocando el espesamiento de la suspensión. La temperatura a lo que esto ocurre se denomina temperatura de gelificación (se produce entre 57 y 72 °C). El proceso elimina

la cristalinidad del gránulo pero no disuelve el almidón sino que forma una dispersión coloidal.

Las dispersiones de almidón con alto contenido de amilosa tienden a endurecerse y solidificarse cuando se enfrían debido a la orientación de las cadenas lineales y la formación de puentes de hidrógeno. El proceso se conoce como retrogradación o retroceso y por eso nos encontramos con un frasco de pegamento sólido en lugar del líquido viscoso que habíamos preparado y guardado el día anterior.

La adición del hidróxido de sodio a una suspensión de almidón provoca la reducción de la temperatura de gelificación que incluso puede alcanzar la temperatura ambiente si se incrementa suficientemente la cantidad del hidróxido.

El tratamiento del almidón con pequeñas cantidades de ácido mineral a temperaturas entre 49 y 54°C, seguido de la neutralización con una base, reduce la masa molecular del almidón nativo.

El almidón modificado con ácidos es apropiado para las aplicaciones que requieren un contenido de sólidos superior porque da dispersiones acuosas más diluidas y menos densas que las equivalentes obtenidas con el almidón nativo.

El almidón oxidado se obtiene por tratamiento con hipoclorito alcalino acuoso. El producto contiene una mezcla de oxígenos carboxílicos y carbonílicos, es más blanco, presenta una disminución del tamaño de las cadenas y pocos cambios en la región cristalina.

Los almidones oxidados tienen mayor pegajosidad y carácter adhesivo, por lo que se utilizan con mayor frecuencia en preparaciones adhesivas.

7.3.2 Dextrinas

Las dextrinas son oligosacáridos solubles producidos por la hidrólisis parcial de los almidones por vía química o enzimática. La hidrólisis química se produce inicialmente en los enlaces 1-6 y, cuando su cantidad disminuye, se extiende a los enlaces 1-4. Así, las dextrinas tienen la misma fórmula química de las amilosas pero sus cadenas son más pequeñas.

Se producen tres tipos de dextrina para adhesivos, las blancas, las amarillas y las gomas británicas[6]. En la figura 7.4 se muestra un esquema de la preparación de las diferentes dextrinas.

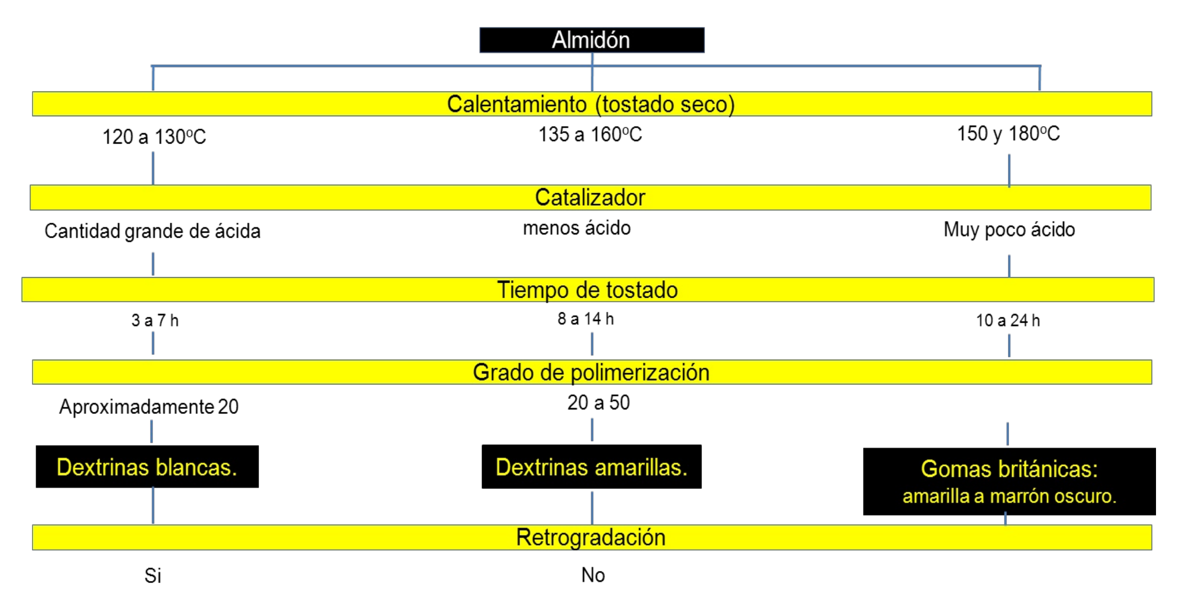


Fig. 7.4 Esquema de la preparación de las diferentes dextrinas

7.4 Aditivos para los pegamentos de almidón y dextrina

Se emplean aditivos para mejorar propiedades de los adhesivos como la pegajosidad, la fragilidad de la película del adhesivo y su resistencia a la humedad. Entre los aditivos se encuentran el bórax, la urea y el precondensado de resorcinol formaldehido.

El bórax (tetraborato de sodio) es el aditivo más empleado. Su incorporación a los pegamentos de dextrinas le da pegajosidad y aumenta y estabiliza su viscosidad. Se puede agregar hasta un 10 % de la cantidad de almidón seco.

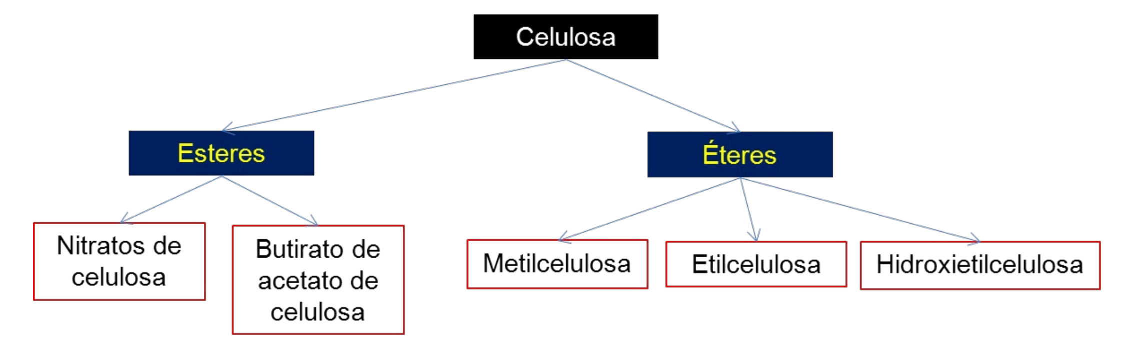
La urea tiene un efecto plastificante, controla la fragilidad de la línea de cola y regula la velocidad del secado. Se puede agregar de 1 a 10 % de la cantidad de almidón seco.

Los precondensados de resorcinol formaldehido se adicionan a los pegamentos de almidón que se emplean en la fabricación del cartón corrugado destinado a la fabricación de cajas que se almacenaran en frigoríficos y tienen, por lo tanto, que resistir la humedad. Cuando el pegamento se seca el precondensado termina la reacción de la condensación del resorcinol con el formaldehido formando un producto insoluble en agua que protege al cartón de la humedad. Otros precondensados del formaldehido que pueden utilizarse son los que forma con la urea y la melanina.

7.5 Adhesivos derivados de la celulosa

La celulosa es un polímero de la glucosa que se diferencia del almidón por tener enlaces β glucosidicos en lugar de los α glucosidicos, como se explicó en el epígrafe 7.3.1. Su masa molecular está en el rango de 1 000 a casi 30 000 y constituye del 30 al 90 % de la masa vegetal. El uso de la celulosa como adhesivos requiere de modificaciones químicas que involucran sus grupos –OH. Los pegamentos obtenidos forman películas termoplásticas.

El esquema 7.III muestra los principales derivados de la celulosa usados como adhesivos.[7]



Esquema 7.III Principales derivados de la celulosa que se usan como adhesivos.

- **Nitrato de celulosa**

Se obtiene de acuerdo a:

$$\text{Celulosa} + 3\,HNO_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4/H_2O} \text{Nitrato de celulosa } (R = ONO_2) + 3\,H_2O$$

En la reacción se ha supuesto que todos los OH se han sustituido, lo que corresponde a un grado de sustitución (GS) máxima de 3. Los productos empleados en adhesivos tienen un GS = 1,8 – 2,3. Los adhesivos más populares son de uso general doméstico. Están constituidos por el polímero y un plastificante disueltos en una mezcla de disolventes orgánicos del tipo éster y cetonas, como el acetato de etilo y la acetona, que se evaporan rápidamente después de aplicarle el adhesivo al sustrato. La película de polímeros que se forma es muy inflamable. Dos ejemplos de estos adhesivos se aprecian en la figura 7.5.



PEEKAY AGENCIES PVT. LTD. HMG Heat & Waterproof Adhesive





Fig. 7.5 Adhesivos de nitrato de celulosa

- Acetato butirato de celulosa (CAB)

Es un éster mixto que se obtiene mediante la reacción de la celulosa con una mezcla de los anhídridos acéticos y butíricos en presencia de una disolución acuosa de ácido sulfúrico:

R = -H

El CAB es soluble en diferentes disolventes orgánicos, como ésteres, cetonas, éteres de glicol, ésteres de éter de glicol, mezclas de alcoholes e hidrocarburos aromáticos y es compatible con los plastificantes comunes. Se aplica en disolución y como adhesivo termofusible. Es

compatible con los plastificantes comunes; es resistente a las grasas y se usa en aplicaciones que la requieran.

- Metilcelulosa

La metilcelulosa y los otros éteres mostrados en el esquema 7.III se obtienen por la reacción de la celulosa con el NaOH:

seguida por la reacción con un haluro de alquilo:

La solubilidad de la metil celulosa depende de la cantidad de grupos éteres formados. Para GS = 0,4 a 0,6 el polímero es soluble en disoluciones acuosas de NaOH diluidas; para GS = 1,3 a 2,6 es soluble en agua y para GS = 2,4 a 2,6 es soluble en disolventes orgánicos.

Los adhesivos más empleados se preparan con metilcelulosa de GS = 1,2 a 2,0, que son solubles en agua fría. Entre las aplicaciones de los adhesivos se encuentran la encuadernación de libros y en el curtido de pieles, que se pegan transitoriamente a una superficie (vidrio, hierro esmaltado, madera tratada, resinas epoxi o acero inoxidable) para secarlas y mantenerlas lisas, como se ve en la figura 7.6. Las pieles secas se despegan fácilmente por calentamiento.



Fig. 7.6 Pieles pegadas a una superficie de vidrio mediante un adhesivo de metilcelulosa para realizar el proceso de secado

- Etilcelulosa

El polímero se prepara con un GS = 2,3 a 2,6 por lo que es soluble en disolventes orgánicos, como la acetona, el acetato de etilo, el cloroformo, el benceno y muchos más.

La etilcelulosa se aplica como adhesivo en disolución y termo fusible.

También se emplea, como la metilcelulosa, en el secado de pieles.

- Hidroxietilcelulosa

Se presenta los polímeros solubles en agua fría o caliente (GS > 1,6) y los solubles en disolventes orgánicos (GS = 2,3 a 2,6). Los adhesivos se emplean en la fabricación de cartón corrugado y madera contrachapada; en vallas publicitarias y papel tapiz.

La fortaleza de las uniones producidas por los pegamentos derivados de la celulosa y los almidones es inferior a la obtenida con los pegamentos basados en proteínas. En la tabla 7.1 se pueden comparar los rangos de la fuerza de cizalla y los de pelado para estos tipos de adhesivos.

Tabla 7.1 *Rangos de la fuerza de cizalla y los de pelado obtenidos con pegamentos derivados del almidón, la celulosa y proteínas*

Adhesivo	Fuerza de cizalla (Mpa)	Pelado (kN)/m
Basado en almidón	0.07–0.7	0.18–0.88
Celulósico	0.35–3.5	0.18–1.8
Basado en proteínas	6.9–13.8	0.18–1.8

7.6 Adhesivos derivados del caucho natural

La savia de algunas plantas como la *Hevea brasiliensis* (ver figura 7.7) da una dispersión lechosa, conocida como latex, que contiene el poli(cis-isopreno). Al polímero obtenido a partir del latex se le denomina caucho natural y se ha empleado para la elaboración de adhesivos de contacto y la de cintas adhesivas. Ambos tipos de adhesivos se describen respectivamente en los capítulos 8 y 11.



Fig. 7.7 a) Plantación de árboles Hevea brasiliensis . b) Visión del follaje y los frutos. c Extracción del latex.

Bibliografía

1. Cobeña-Dueñas, M. V.; Dueñas-Rivadeneira, A. A.; Delgado-Demera, M. H.; Rodríguez-Díaz, J. M., REVISIÓN DE LOS MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE COLÁGENO A PARTIR DE SUBPRODUCTOS DE ESPECIES MARINAS. *Revista Centro Azúcar* **2022,** *49* (4), 102-113.

2. Cantor, A. S.; Menon, V. P., Pressure-Sensitive Adhesives. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **2002**.

3. Kothandaraman, H.; Nasar, A. S.; Lakshmi, R. K., Synthesis and thermal dissociation of phenol- and naphthol-blocked diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* **1994,** *53* (1), 31-38.

4. Ulrich, H., Polyurethanes. *Encyclopedia of polymer science and technology* **2002,** *4*.

5. Sun, X.; Sun, Z.; Saleh, A. S.; Zhao, K.; Ge, X.; Shen, H.; Zhang, Q.; Yuan, L.; Yu, X.; Li, W., Understanding the granule, growth ring, blocklets, crystalline and molecular structure of normal and waxy wheat A-and B-starch granules. *Food Hydrocolloids* **2021,** *121*, 107034.

6. Baumann, M. G. D., Conner, A. H., Carbohydrate Polymers as Adhesives. In *Handbook of adhesive technology*, Pizzi, A., Mittal, K. L, Ed. Marcel Dekker, Inc: New York, 1994. . Vol. Chapter 15, pp 299-313.

7. Pizzi, A.; Mittal, K., Handbook of adhesive technology. New York: M. Dekker: 2003.

8 Adhesivos de polímeros sintéticos

8.1 Introducción

Los adhesivos sintéticos están en todas partes y su campo de aplicaciones continúa en expansión.

Una forma de clasificarlos es en cuanto a la forma en que endurecen. En el esquema 8.I se muestran las dos vías de endurecimiento. Una es de carácter físico pues no involucra ningún cambio en la naturaleza del polímero, es decir el endurecimiento no se produce por una reacción química y se conoce como curado no reactivo. La segunda vía es de carácter químico pues el endurecimiento es el resultado de una o más reacciones que producen la reticulación del polímero.

En este capítulo se tratan algunos pegamentos de curado no reactivo como los de poliacetato de vinilo, los adhesivos de contacto, cuya adhesión se ajusta al modelo de la difusión, y los adhesivos termo fusibles. Los adhesivos sensibles a la presión que se usan en las cintas adhesivas se estudian en el capítulo 11.

En los capítulos siguientes se estudian los procesos químico que conducen al endurecimiento de los adhesivos epoxidicos, acrílicos y poliuretanos.



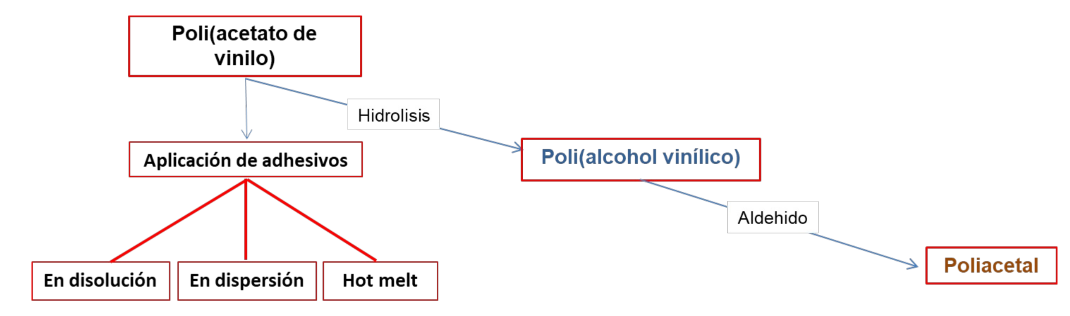
Esquema 8.I Los tipos de adhesivos sintéticos

8.2. Adhesivos del poli (acetato de vinilo)

El poli(acetato de vinilo) (PAcV) se prepara por la polimerización radicálica del acetato de vinilo:

Iniciador radicálico

El PAcV, así como sus copolímeros, se emplea como adhesivo en forma de disolución, en disolventes orgánicos; dispersiones acuosas y sólidos (adhesivos de fusión en caliente, *hot melt*). Además, sirve de material de partida para la preparación de los poliacetales (ver el esquema 8.II).



Esquema 8.II Modos de aplicación del poli(acetato de vinilo) como adhesivos y de la obtención del poli(alcohol vinílico) y el poliacetal

Los adhesivos de PAcV más empleados son los ofertados como dispersiones coloidales estables (figura 8.1a). Estas se obtienen cuando se realiza la polimerización en un sistema heterogéneo. Se parte de una mezcla acuosa de acetato de vinilo, un tensoactivo (ejemplo: sales de ácidos grasos) y un iniciador soluble en agua (ejemplo: persulfato de potasio). Mediante agitación se forma una emulsión del acetato de vinilo que contiene gotas del monómero. La polimerización comienza cuando el iniciador aporta un radical libre a una micela; el acetato de vinilo contenido en ella da lugar a partículas del polímero dispersas en el medio y las gotas de monómero remanentes forman nuevas micelas que a su vez producen más partículas del polímero. Al final se tiene una dispersión acuosa del PAcV. Una descripción detallada del proceso de polimerización en emulsión puede encontrarse en el libro Principles of Polymer Chemistry[1].

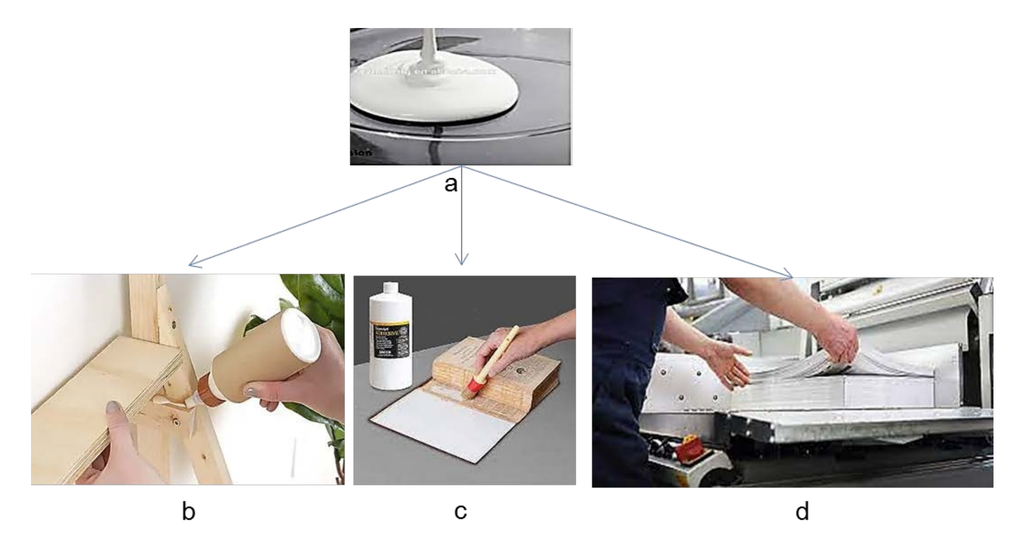


Fig. 8.1 a) PAcV en dispersión acuosa (https://dovechem.com/products/emulsion-polymer/). Aplicaciones: b) en carpintería, c) en encuadernación manual y d) en encuadernación mecanizada.

Las dispersiones acuosas del PAcV (sol) son muy estables y admiten la adición directa de aditivos. Contienen un 55 % en masa del polímero y un tamaño promedio de las partículas de 0,2 a 10 µm. Con frecuencia se denomina en la literatura "emulsión" al sol de PAcV, lo que es incorrecto porque una emulsión es un sistema coloidal líquido-líquido.

El sol de PAcV se emplea como pegamento para materiales porosos, principalmente la madera, el papel, el cuero y las telas (figura 8.1); materiales no porosos como el celofan, los esteres de celulosa, y el

tereftalato de etileno, así como láminas de metales[2]. Esto está de acuerdo con que $\gamma_{sustrato} > \gamma_{PAcV}$ como se observa en a tabla 8.1, que muestra los valores de la tensión superficial del PAcV y algunos sustratos. El poli(cloruro de viníl o) constituye una excepción pues no puede pegarse con el PAcV. El pegamento se puede aplicar tanto manual como mecánicamente en equipos de alta velocidad.

El adhesivo forma películas transparente por lo que la línea de la unión es casi invisible. La primera etapa de la formación de la película es la pérdida del agua del sol que se aplica sobre la superficie del sustrato. Si ésta es lisa el agua se elimina por evaporación pero si es porosa hay una contribución importante del proceso de absorción. Con la pérdida del agua se produce la aglomeración de las partículas de PAcV sobre la superficie del sustrato provocando su coalescencia y la consecuente formación de la película del polímero (figura 8.2), que se favorece por la adición de plastificantes como el ftalato de dibutilo y el acetato de butil carbitol. Si la superficie del sustrato tiene pequeños huecos o irregularidades la película los cubre, sirviéndoles de relleno.

La resistencia de la unión adhesiva depende de las condiciones a las que sea sometida. Es muy baja si está en contacto con disolventes orgánicos; baja si está expuesta a la humedad y la intemperie y buena si está en contacto con las grasas, aceites y petróleo.

Tabla 8.1 *Valores de las tensiones superficiales de un grupo de sustancias*

Sustancias solidas	Tensión superficial (mN/m)
Fe	2550
Vidrio	290
Poli-imida	49 ... 51
Poliamida	49 ... 57
Resina epoxy curada	43

Sustancias solidas	Tensión superficial (mN/m)
Acetato de celulosa	45,9[3]
Poliamida 6,6	46
Poli(tereftalato de etileno)	43
Cellulose regenerated from cotton	42[3]
Cellulose regenerated from wood pulp	36±42[3]
Poli(cloruro de viniÍlo)	40
Nitrato de cellulosa	38
Poli(acetato de vinilo)*	**36,5 (20 ºC)**
Poli-co-(acrilo nitrilo-butadieno-estireno)	35 ... 42
Policarbonato	34 ... 37
Poliestireno	33 ... 35
Poli(metacrilato de metilo)	33 ... 44
Polietileno	31
Polipropileno	29
Caucho natural	24
Silicona	20
Poli(tetrafuoroetileno)	18.5

*Obtenido por extrapolación de los valores de la tensión superficial del PAcV fundido a diferentes temperaturas[4]

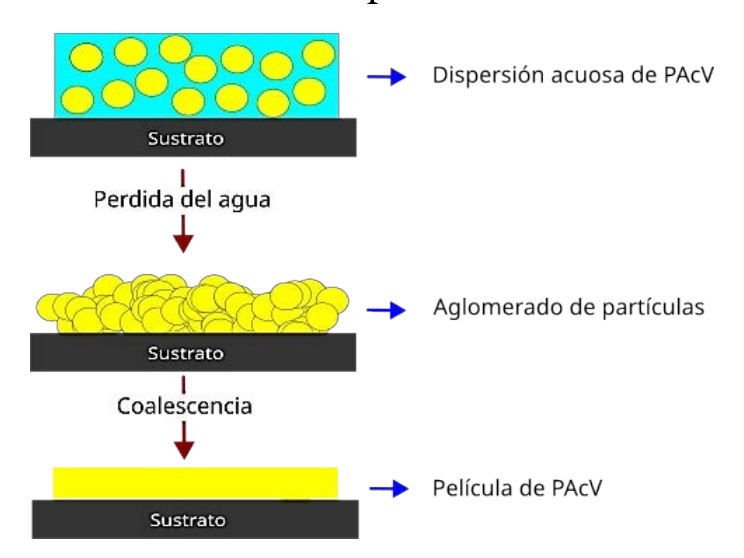


Fig. 8.2 Esquema de la formación de una película a partir de una dispersión acuosa de PAcV. Se representan los pasos de la eliminación del agua y la coalescencia de las partículas del polímero.

8.2.1 Copolímeros del acetato de vinilo

El PAcV es un material rígido, tiene una T_g de 31 °C. Para las aplicaciones en que se requiere que la película adhesiva sea flexible, como en la adhesión al papel, hay dos formas de lograrlo. Una es el uso de plastificantes y otra es la sustitución del homopolímero por un copolímero. Entre los monómeros que pueden copolimerizar con el acetato de vinilo se encuentran los acrilatos, los maleatos, los fumaratos y el etileno. La figura 8.3 muestra la dependencia de la T_g del copolímero con el porcentaje del etileno y el maleato de dibutilo empleados como comonómeros[5]. Se aprecia que ya un 10 % del comonómero produce copolímeros flexibles (T_g por debajo de la temperatura ambiente).

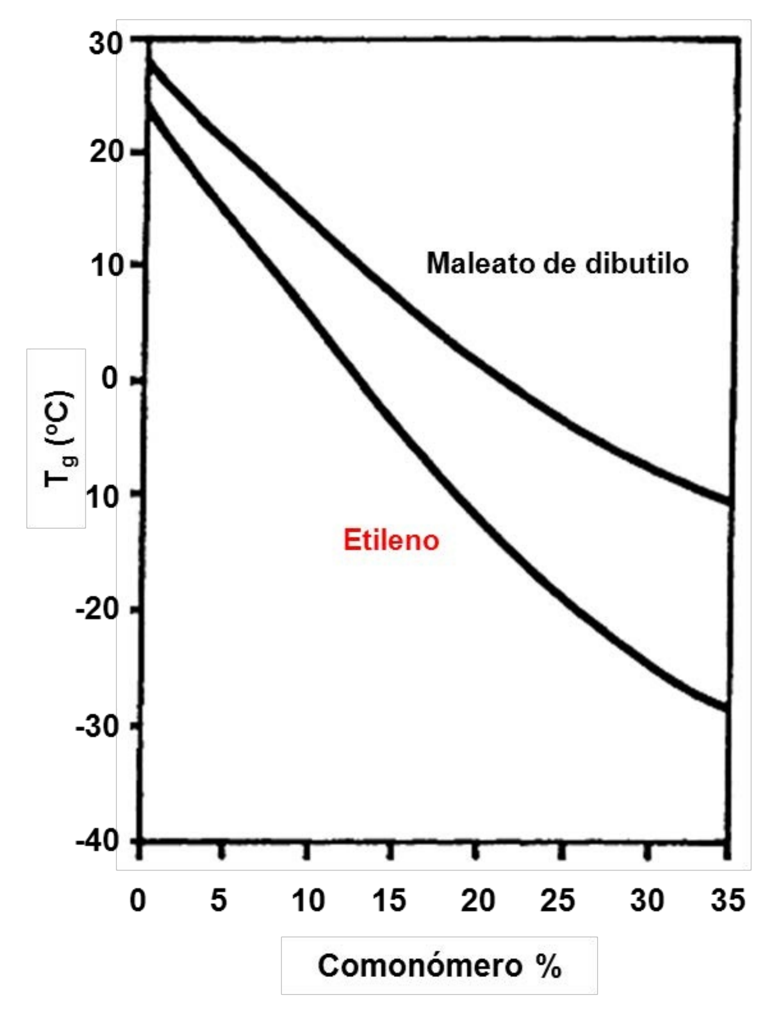


Fig. 8.3 Efecto plastificante producido por la copolimerización del acetato de vinilo con el maleato de dibutilo y el etileno[5]

La incorporación de un monómero carboxílico, como el ácido itacónico o el ácido metacrílico, a la copolimerización del AcV con el etileno produce un terpolímero con mejores adhesividad para plásticos y metales. Un ejemplo es la unión de una tela a diferentes superficies metálicas (Al, bronce, Cu, acero galvanizado, Pb y acero) mediante un adhesivo de AcV-etileno y otro de AcV-etileno carboxilado, donde ambos copolímeros tienen la misma T_g y la misma relación AcV-etileno. Se observa que la adhesión del copolimero carboxilado es mayor[5].

Tabla 8.2 Resultados de la prueba de pelado a 180º de la unión tela-metal con pegamentos de copolímeros acetato de vinilo-etileno y acetato de vinilo-etileno carboxilado

Sustrato	PAcV-etileno (N/m)	PAcV-etileno carboxilado (N/m)
Aluminio	0,070	0,315
Bronce	0,140	0,788
Cobre	0,105	0,683
Acero galvanizado	0,105	0,612
Plomo	0,122	0,245
Acero	0,227	0,717

8.3 Adhesivos de poli (alcohol vinílico)

El poli(alcohol vinílico) (PAV) se obtiene a partir del PAcV según:

$$\sim\!\!\sim\left[\overset{H_2}{C} - \underset{OAc}{\overset{H}{C}} \right]_n \sim\!\!\sim \xrightarrow[CH_3OH]{NaOH} \sim\!\!\sim\left[\overset{H_2}{C} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} \right]_n \sim\!\!\sim + nCH_3COOCH_3$$

La conversión no alcanza el 100 % por lo que se obtiene realmente un copolímero cuyo contenido de alcohol debe especificarse.

El PAV es soluble en agua y sus disoluciones sirven de adhesivos para materiales porosos como el cuero, el corcho y el papel. Produce uniones transparentes y flexibles que son resistentes a aceites, disolventes y al crecimiento de moho pero que son deshechas por el agua. Como el polímero no es tóxico se ha utilizado para sobres y sellos que se rehumedecen para pegarse.

Una de sus aplicaciones principales es como protector de coloides en la polimerización en emulsión del acetato de vinilo. Además es el producto de partida para la síntesis de los poliacetales.

8.4 Adhesivos de poliacetales

Los poliacetales se obtienen mediante la reacción de un aldehído con el PAV en medio acuoso y un ácido mineral fuerte como catalizador:

El polímero formado tiene una estructura compleja, lejos de la correspondiente a un homopolímero, en la que se destacan: a) en negrita la formación del acetal correspondiente a la condensación del aldehído con los OH de unidades estructurales unidas cabeza-cola: b) en azul una unidad de dioxolano derivadas de los OH de unidades estructurales unidas cabeza-cabeza y c) en rojo la condensación intermolecular del aldehido con los OH de cadenas de polímero diferentes. Además hay que considera la presencia de unidades estructurales de PAcV y PAV que quedaron sin reaccionar.

Los poliacetales más utilizados como pegamentos son el poli(vinil formal) y el poli(vinil butiral)

derivados respectivamente del formaldehido y el butiraldehído. El más importante es el poli(vinil butiral). Se usa como adhesivo de superficies hidrofilias y principalmente en la fabricación de vidrios de seguridad (figura 8.4). El poli(vinil formal) se conoce como “formval” y se emplea como esmalte adhesivo para alambres y como ingrediente principal para adhesivos especiales destinados a aplicaciones estructurales (ejemplo los aviones).



Fig. 8.4 Vidrios de seguridad

8.5 Adhesivos termofusibles

Los adhesivos termofusibles, conocidos como adhesivos *hot melt*, se desarrollaron en la segunda mitad del siglo XX. Están basados en polímeros termoplásticos que se calientan por encima de su temperatura de fusión. El pegamento se aplica como un líquido viscoso caliente a la superficie de los sustratos y los une rápidamente cuando se enfría y solidifica.

La figura 8.5 muestra el comportamiento del módulo elástico de un polímero semicristalino en dependencia de la temperatura. Se observan las transiciones térmicas, T_g y T_m, que caracterizan el comportamiento del polímero. Por debajo de la T_g el polímero es rígido (estado vítreo) y por encima es flexible (estado viscoelástico). El polímero se convierte en un líquido viscoso por encima de la T_m. El intervalo de temperaturas en el cual el pegamento termofusible es útil es:

$$\Delta T = T_m - T_g$$

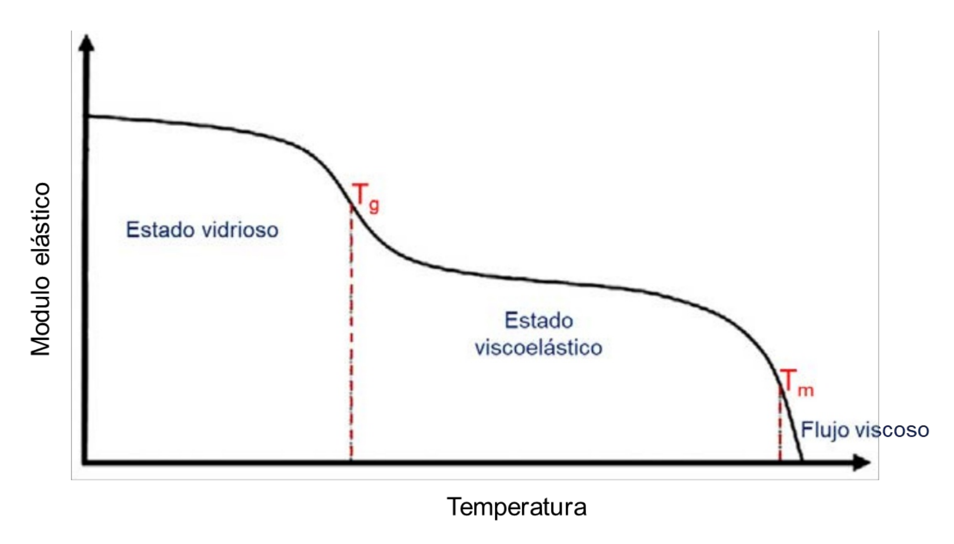


Fig. 8.5 Dependencia del módulo elástico de un polímero semicristalino con la temperatura.

En ese rango de temperaturas el polímero gomoso tiene el máximo de la energía de deformación en el momento en que se produce el despegue de los sustratos adheridos. Para los polímeros amorfos ΔT es pequeño y no son apropiados para pegamentos termofusibles. Cuando se hacen formulaciones que incluyen diferentes aditivos se busca que tanto los valores de ΔT como los de T_m y T_g sean lo mayor posible[6]. La tabla 8.3 muestra varios polímeros empleados en la preparación de pegamentos termofusible.

***Tabla 8.3** Polímeros usados en la preparación de adhesivos termofusibles*[3]

Polímero	T_m (ºC)	T_g (ºC)	T
EVA 30 % AcV	72	-42	114
EVA 40 % AcV	45	-38	83
Propileno	186	2	184
Nylon 6	220	47-57	173-163
Nylon 6,6	264	47	217

Los adhesivos a partir de copolímeros de EVA son los más baratos y más usados. Se emplean a temperaturas entre -34 ºC y 49 ºC para pegar papel, cartón, madera, telas y otros materiales[2].

Los adhesivos preparados con polipropileno tiene mayor resistencia al calor y su adhesividad es mejor.

Las poliamidas se emplean entre -40 °C y 70 °C, las uniones son más fuertes que las obtenidas con EVA y se utilizan con fines estructurales en ensamblados a partir de materiales diversos como vidrio, madera, cuero, metales y otros. Se le denominan adhesivos termofusible de alto rendimiento.

Sin embargo, los polímeros puros no se emplean como adhesivos termofusibles, son parte de formulaciones que se preparan para usos determinados. Por ejemplo, para pegar cajas de cartón el EVA se usa en una formulación que contiene aditivos para incrementar la pegajosidad (*tackifier*s), cera y antioxidante (tabla 8.4)

Tabla 8.4 *Formulación de un adhesivo termofusible basado en EVA para pegar cajas de cartón*[6]

Contenido (%)	Producto
40	EVA
15	Adhesivo (*tackifier*) de resina fenólica
12,5	Adhesivo (*tackifier*) de politerpeno
12,5	Adhesivo (*tackifier*) de politerpeno sintético
20	Cera
0,1	Antioxidante

Los sustratos deben estar calientes al aplicar el pegamento para evitar que solidifique prematuramente e impida el mojado de las superficies de las piezas.

Estos adhesivos pueden rellenar los huecos e irregularidades que existan entre las piezas y en dependencia de la T_g pueden formar

uniones rígidas o flexibles. Otras ventajas que ofrecen estos pegamentos son su costo bajo; el incremento en la velocidad de producción dada la rapidez de la adhesión; la facilidad con la que se puede automatizar su aplicación y que no emplea disolventes. Entre las limitaciones se encuentran las derivadas del carácter termoplástico del polímero como la resistencia a la temperatura, que no puede alcanzar la T_m y no soportar cargas permanentes; además, el enfriamiento rápido que implica calentar el sustrato, la posibilidad de dañar térmicamente las piezas plásticas y una adherencia mala a los metales.

Los pegamentos termofusibles se expenden en diferentes formatos entre los que sobresalen los gránulos y las barras de diferentes diámetros (figura 8.6 a). Se pueden aplicar en forma manual o automática. Para la primera se usan pistolas de calentamiento que se alimentan principalmente con barras (figura 8.6 b) y para la aplicación automática se emplean máquinas. Un ejemplo es la encuadernación de libros, folletos, etc. La figura 8.7 muestra una de esas máquinas. El pegamento se aplica mediante rodillos mojados con el adhesivo fundido. Las hojas con el pegamento se pegan rápidamente a la cubierta del libro al enfriarse.



Fig. 8.6 a) Formas en que se ofertan los pegamentos termofusibles; b) aplicación de un pegamento termofusible en forma de barra mediante una pistola de calentamiento.

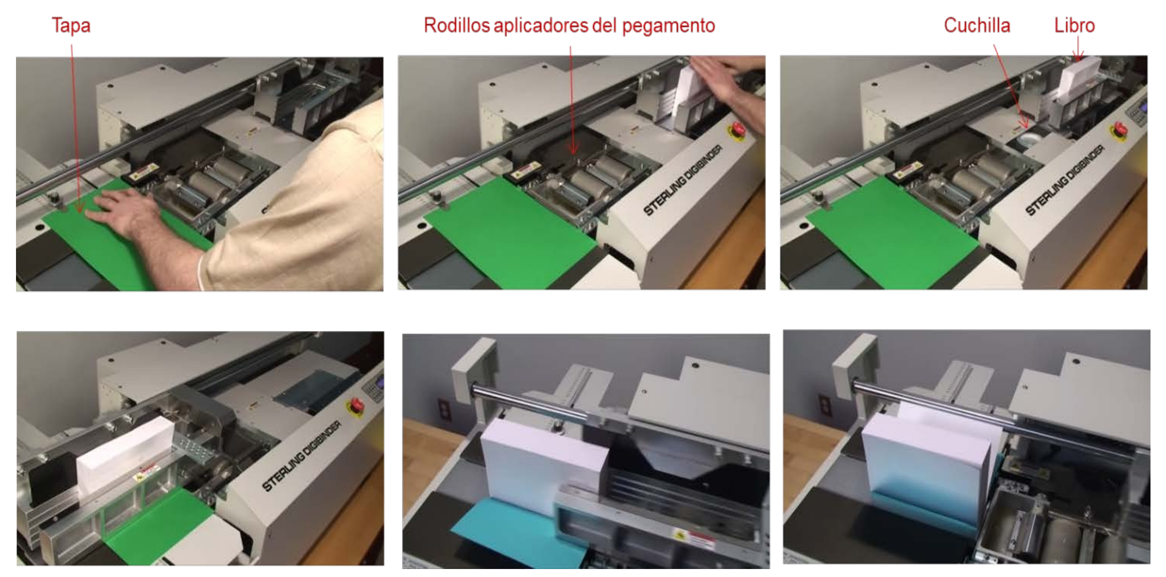


Fig. 8.7 Encuadernación en una máquina que emplea un adhesivo termofusible a una velocidad de 240 libros por hora
https://www.youtube.com/watch?v=n3Mk26PEnV0

8.6 Adhesivos de contacto

Los adhesivos de contacto son disoluciones de un elastómero con aditivos que producen pegajosidad (*tackifiers*) como el t-butil fenolica o las resinas de coumarona-indeno y antioxidantes. El disolvente por excelencia es una mezcla de tolueno/hexano/acetona 2/4/4 en volumen.

Los elastómeros incluyen:

- Goma natural (Poliisiopreno)

$$\sim\sim C H_2 - C(CH_3) = CH - CH_2 \sim\sim$$

- Caucho sintético: neopreno o policloropreno

$$\sim\sim C H_2 - C(Cl) = CH - CH_2 \sim\sim$$

- SBR (copolímeros al azar de estireno y butadieno)

- Goma nitrilica

La goma natural se usó inicialmente pero al pasar el tiempo los elastómeros sintéticos se impusieron. También se emplean polímeros acrílicos y poliuretanos.

Una formulación típica de un adhesivo de contacto se muestra en la tabla 8.5.

Tabla 8.5 *Formulación de un adhesivo de contacto de neopreno.*

Componente	**Partes**
Neopreno	100
MgO	8
ZnO	5
Antioxidante	2
Disolvente: tolueno/hexano/acetona	2/4/4 en volumen

El pegamento se aplica sobre las superficies de los sustratos que se quieren unir y la película del pegamento se deja secar durante un tiempo de alrededor de 10 minutos. Como criterio de secado se toma la ausencia de pegajosidad cuando se toca la superficie de la capa de pegamento. A continuación se unen los dos sustratos, se presionan y quedan pegados inmediatamente. La adhesión se produce por el me-

canismo de difusión. La figura 8.8 ilustra el procedimiento explicado.

El pegamento en disolución debe mojar perfectamente la superficie de los sustratos y debe tener una viscosidad adecuada que permita la entrada del pegamento en los poros e irregularidades del sustrato.

Los pegamentos de contacto se emplean para muebles, madera, plásticos, metales, caucho y materiales de cuero. En los hogares es muy utilizado para la reparación de calzados. La figura 8.9 ilustra la reparación de una mesa.

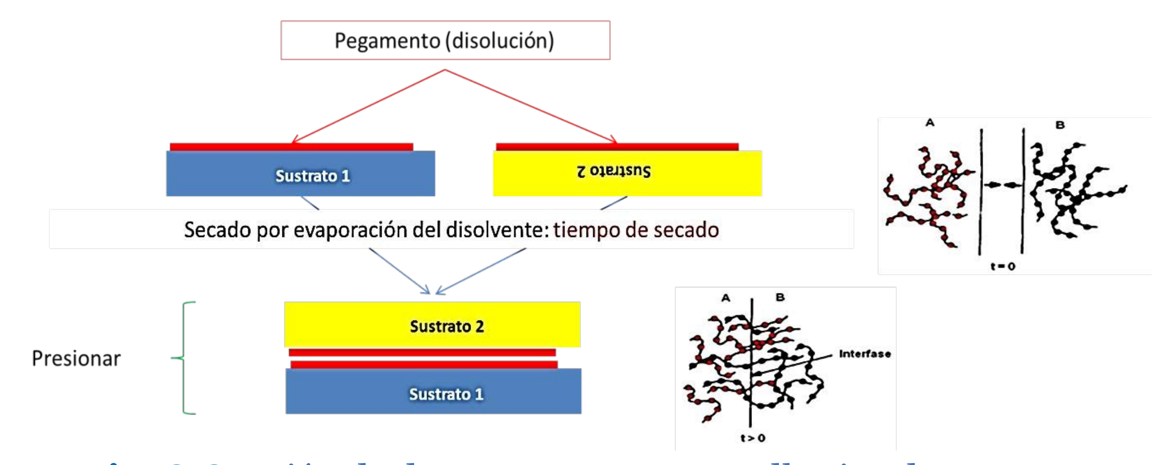


Fig. 8.8 Unión de dos sustratos con un adhesivo de contacto

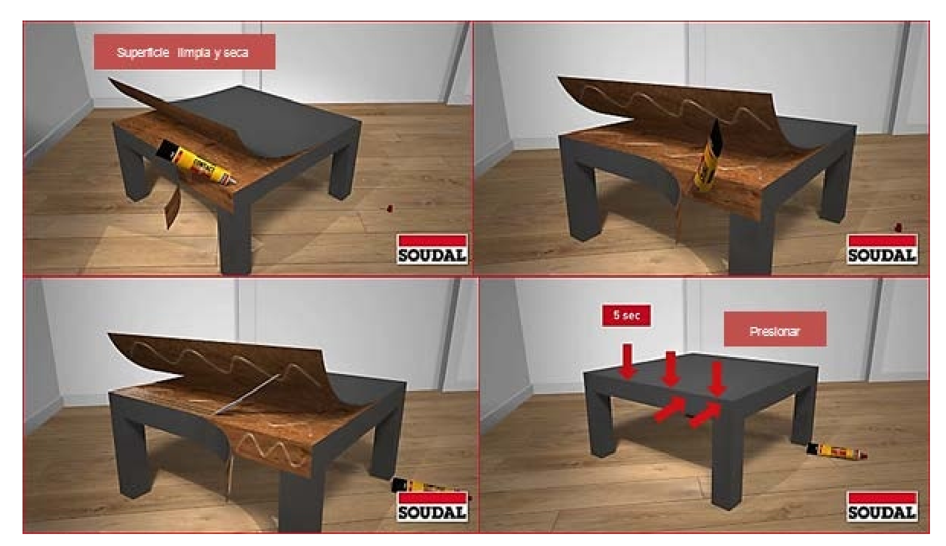


Fig. 8.9 Trabajo de reparación de una mesa con un pegamento de contacto (https://www.youtube.com/watch?v=XmVKn-tyhqQ)

Bibliografía

1. Ravve, A., *Principles of polymer chemistry*. Springer Science & Business Media: 2013.

2. Ebnesajjad, S.; Landrock, A. H., *Adhesives technology handbook*. William Andrew: 2014.

3. Mark, J., *Handbook, Polymer Data*. Oxford Univ Press: New York, 1999.

4. Wu, S., Surface and interfacial tensions of polymer melts. *Journal of Colloid and Interface Science* **1969,** *31* (2), 153-161.

5. Skeist, I., *HANDBOOK OF ADHESIVES* Van Nostrand Reinhold: New York, 1990.

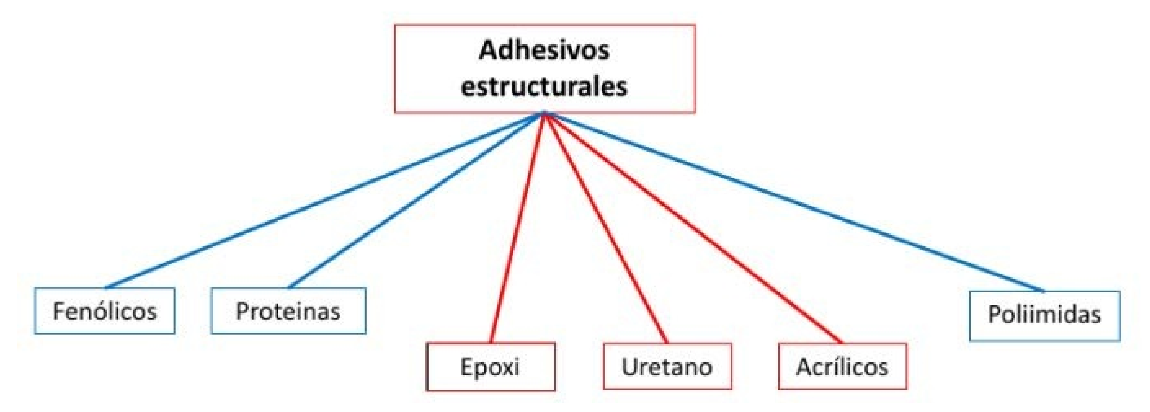
6. Pocius, A. V., *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction*. Hanser Publishers Munich, 2012.

9 Adhesivos estructurales. Resinas epoxídicas

9.1 Adhesivos estructurales

La unión de materiales de gran resistencia, como madera, materiales compuestos o metal, se realiza con adhesivos que poseen una fuerza cohesiva alta y se conocen como adhesivos estructurales. La fuerza con la que estos adhesivos han de unir los sustratos ha de superar los 6,9 MPa a la temperatura ambiente sin deformarse (fluencia) al soportar cargas de diseño significativas; además, deben resistir los ataques del medio ambiente y mantener las uniones por largo tiempo, años o décadas. Los polímeros que conforman los adhesivos estructurales son reticulables, polares y de energía superficial alta.

En el esquema 9.I se presentan los adhesivos estructurales.



Esquema 9.I Adhesivos estructurales.

Las resinas fenólicas se obtienen mediante la reacción de condensación del fenol con el formaldehido. Se emplean como adhesivos de la madera y aventajan a las resinas de urea formaldehido en que no emiten componentes tóxicos (formaldehido en este caso) al medio ambiente. Las resina fenólicas se usan también como mezclas con acetales polivinílicos; copolimeros del poli(acrilo nitrilo) y resinas epóxicas. Así se forman adhesivos estructurales que se emplean en la unión de metales y metal a madera. Además tienen otros usos. Por ejemplo, el pegamento del poli(vinil butiral) con resina fenólica se emplea para pegar el Kevlar en los chalecos antibalas y en las armaduras militares[1].

Las proteínas se emplean fundamentalmente para la unión de objetos de madera y papel porque estos sustratos tienen la propiedad de transportar el agua fuera de la linea de aplicación del pegamento. Ejemplos del uso de estos pegamentos son la madera contrachapada decorativa, el tablero duro, el tablero de fibra de densidad media, el tablero de partículas, el tablero de hebras orientado, los pisos de madera de ingeniería y la madera laminada. La fuente más importante de proteínas para adhesivos es la vegetal, la principal es la soja. El uso de las proteínas en la unión de maderas permite la producción ecológica de objetos 100 % verdes[2].

Las poliimidas se caracterizan por ser polímeros resistentes a la temperatura. Se obtienen por la reacción de condensación en dos pasos de un anhídrido de tetraácido, o sus derivados, con una diamina[3]. Estos polímeros resisten altas temperaturas.

Las poliimidas aromáticas lineales se emplean como adhesivos en la industria aeroespacial por su excepcional estabilidad termooxidativa, su T_g alta y sus propiedades eléctricas y mecánicas excelentes.

Los adhesivos epoxídicos se trataran en este capítulo, los ácrílicos en el capítulo 9 y los uretánicos en el capítulo 12.

Los formatos en que se comercializan los adhesivos estructurales son:

1. **Pasta o líquido viscoso en dos componentes**. Son los más familiares para el consumidor. Se formulan de modo que en un recipiente se almacena la resina reticulable y en otro se encuentra el agente reticulante o de curado. Los dos compo-

nentes pueden guardarse a la temperatura ambiente y son estables hasta que se mezclen y comience la reacción química que produce el curado de la resina (reticulación).

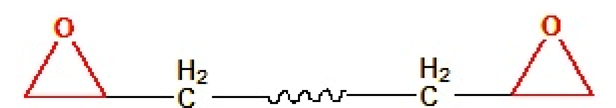
2. **Pasta o líquido viscoso monocomponente**. Se deben mantener a baja temperatura porque contienen tanto la resina como el agente reticulante. La energía de activación de la reacción es suficientemente alta como para que no comience la reticulación hasta que se caliente la mezcla almacenada en frio.

3. **Película.** También tienen todos los componentes y se almacenan, por tanto en frio (por lo general en hielo seco). Contienen generalmente una malla que facilita su manipulación.

4. **Líquidos curables.** A) Endurecen al exponerse a la humedad ambiental. Ejemplo. Adhesivos uretánicos. B) Endurecen al excluir el aire. Es la base del funcionamiento de los adhesivos acrílicos anaeróbicos C) Endurece por la luz UV. Ejemplo, adhesivos acrílicos.

9.2 Pegamentos epoxídicos

Los pegamentos epoxídicos están formados por una resina y un endurecedor. Las resinas tienen en sus cadenas dos o más grupos epoxis conocidos también como epóxido u oxirano.



Las aminas alifáticas son los endurecedores más empleados en los adhesivos epoxídicos (AE). Hay tres patentes que se destacan en el desarrollo de los AE. La primera, de 1934, se refiere a la producción de aminas resinosas, con masa molecular alta, obtenidas al condensarlas con compuestos epoxídicos[4]. La segunda, de 1943, patenta el uso del bisfenol A para la producción de resinas termoestables[5]. La tercera, de 1948, reivindica la obtención del diglicidil eter del bisfenol A, la resina derivada del bisfenol-A y la epiclorohidrina[6], que es la empleada en los adhesivos epoxídicos.

Los AE son los más empleados como pegamentos estructurales. Se usan en los formatos de los adhesivos estructurales 1 a 3 descritos anteriormente. Durante el curado no se emiten sustancias volátiles y el producto es totalmente sólido. Los AE unen diversos sustratos,

entre los que se destacan los metales, los plásticos, el vidrio y la madera.

Los formatos en que se presentan los adhesivos estructurales epoxídicos tienen en común la resina, el diglicidil éter del bisfenol A, y difieren en el tipo de endurecedor. Las formulaciones pueden incluir aditivos, como aceleradores, modificadores de viscosidad, rellenos, pigmentos y flexibilizadores.

9.2.1 La resina

La resina epoxi se obtiene por la reacción de condensación de la epiclorhidrina y el bisfenol A en presencia dela NaOH a T = 50-90 °C.

Como producto se obtienen el HCl y la resina, el diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA).

Dónde: n = 0-7

n = 0,1-1 => líquido viscoso

n > 2 => sólido

El DGEBA puede reaccionar con el bis-fenol A y producir dos tipos de resina de mayor masa molecular, una terminada en un grupo epoxi y otra terminada en uno fenólico, conocida como resina fenoxi.

Las cadenas de los oligómeros que componen la resina contienen dos tipos de grupos funcionales reactivos que pueden participar en el curado: a) los epoxídicos, uno en cada extremo de las cadenas, y b) los OH, uno por cada unidad repetida (n). La relación de grupos fun-

cionales OH/epoxi crece en la medida en que aumenta la masa molecular de la resina.

9.2.2 El endurecedor

Los endurecedores o agentes reticulantes permite convertir las resinas epoxídicas en un material duro e infusible. El curado se efectúa por:

1) Homopolimerización iniciada por un catalizador, que se emplea en pequeñas cantidades y genera cadenas de polieteres que reticulan.
2) Poliadición iniciada por un endurecedor multifuncional que tiene átomos de hidrógenosactivos y se adicionan a los grupo epoxídicos.[7]

9.2.2.1 Sistemas de dos partes y curado a la temperatura ambiente

Los endurecedores que se emplean en los sistemas de dos componentes y que endurecen a la temperatura ambiente son los mercaptanos y las aminas alifáticas. Se incluyen las aminas cicloalifaticas mezcladas con un amina alifática.

Las aminas aromáticas y los anhídridos solo actúan como endurecedores a la temperatura ambiente si se mezclan con catalizadores o aceleradores.

La vida útil del pegamento varía entre algunos minutos y pocas horas en dependencia del endurecedor.

Tabla 9.1 *Características de la aplicación de algunos endurecedores de los adhesivos epoxídicos*[8]

Endurecedor	Vida útil	Temperatura	Tiempo de cura
Tiol	3-30 min.	Ambiente	24 h
Amina	20-120 min.	Ambiente	1-7 d
Cicloaminas alifáticas	Larga	Ambiente y con calentamiento	

La proporción resina/endurecedor que se emplea para preparar el adhesivo es muy importante. Se basa en la determinación del número de epoxi, que es el número de equivalentes en 1 kg de resina. De acuerdo a este valor el fabricante indica en qué proporción hay que mezclar los dos componentes. Los errores al preparar las mezclas provocan la disminución de la densidad de la reticulación y la perdida de las propiedades físicas del adhesivo.

Tioles

Los tioles o los grupos mercaptanos se unen a los epoxidos por una reacción de adición catalizada por aminas terciarias. El curado es rápido y se produce a la temperatura ambiente por lo que se usa cuando no se puede calentar la unión y en reparaciones rápidas en el hogar con los pegamentos conocidos como “epóxi 5 minutos”. Estos tienen como endurecedor una mezcla de un tiol con la tris-dimetil amino fenol[7]. El mecanismo se resume en:

Activación.

Donde R es un grupo alifático

Propagación

La reticulación del DGBA ocurre cuando se emplean polimercaptanos como el 2,2'-dimercaptodietil eter[9]

y el 2-(bis(2-mercaptoetil)amino)etanil tiol[10], que no requiere de un catalizador ya que es, *per se*, una amina terciaria.

Poliaminas

Las poliaminas son los endurecedores más empleados. Cada grupo amino se condensa con dos grupos epoxi, de modo que la reticulación se produce de acuerdo a:

Se usan fundamentalmente aminas alifáticas que tienen 3 y 4 grupos aminos en sus estructuras:

Trietilen amina (DETA) Tetraetilen amina (TETA)

La vida útil de los AE endurecidos con DETA y TETA es de alrededor de 20 a 30 minutos a la temperatura ambiente y el curado termina en 4 a 7 días o en una hora, si se calienta a 100 °C.

Aminas cicloalifáticas

Las aminas cicloalifáticas se caracterizan como endurecedores por brindar una adhesión y resistencia química buenas; color estable y reducido y buen curado a temperaturas bajas y en presencia de humedad[11]. Una de las más empleadas es la amino etil piperazina

Los grupos amino primario y secundario de la amino etil piperazina son los que participan en el curado de la resina. Con frecuencia se usa en lugar de la DETA y la TETA para mejorar la resistencia del pegamento.

Otras aminas cicloalifáticas son:

3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano-1-amina
(isoforonadiamina)

1,2 diamino ciclohexano

El curado con las aminas cicloalifáticas requiere calentamiento y para lograr que se realice a la temperatura ambiente se adicionan aminas alifáticas como la trimetilhexametilendiamina[8]

Aminas aromáticas

Las aminas aromáticas reaccionan con la DGBA más lentamente que las alifáticas o las cicloalifáticas y necesitan tiempos prolongados a temperaturas altas para alcanzar propiedades óptimas. Para que curen a la temperatura ambiente es necesario mezclarlas con un catalizador como fenoles, complejos del BF_3 y anhídridos[7]. Su uso en adhesivos bicomponentes es reducido.

La mayor densidad de reticulación y resistencia a los disolventes se obtiene con la m-fenilen diamina (MPD)

Anhidridos

Los anhídridos siguen en importancia a las aminas primarias como endurecedores aunque su uso es mayor en los procesos de encapsu-

lación y moldeo que en los adhesivos. Por su reactividad inferior a la de las aminas requiere temperaturas altas y tiempos de curado largos. Por ello se usa frecuentemente aceleradores, por lo general una amina terciaria, en un 0,5 a 3 % para disminuir el tiempo de vida útil e incrementar la velocidad del curado.

Entre los anhídridos empleados con más frecuencia se encuentran el hexahidroftálico, el ftálico, nádico metílico y el di-anhídrido piromelítico.

Anhídrido hexahidroftálico   Anhídrido ftálico   Di-anhídrido piromelítico

El curado de la resina en ausencia de acelerador se inicia por la reacción entre el anhídrido y un OH del DGBA:

El grupo ácido puede formar otro enlace éster con otro grupo OH de la resina:

O reaccionar con un grupo epoxi de la resina:

El curado de la resina empleando una amina terciaria como acelerador se inicia con la formación de una sal interna:

El mecanismo de curado continúa según:

AT

9.2.2.2 Sistemas de una parte con curado por calentamiento

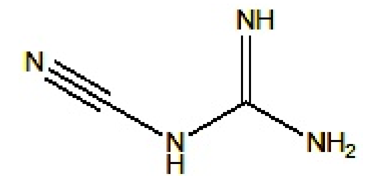
En los sistemas monocomponentes se unen la resina, un catalizador latente y los aditivos. El curado se produce por calentamiento en el momento deseado y aunque no debe producirse a la temperatura ambiente, el adhesivo se mantiene en un refrigerador o en un congelador. Algunas ventajas de estos sistemas son:

- Se elimina la posibilidad de alterar la relación de cantidades resina/endurecedor recomendada por el fabricante.
- Mejor mojado de la superficie de los sustratos, lo que redunda en una fuerza adhesiva superior.
- Una T_g superior, que aumenta la temperatura de trabajo.
- Mayor densidad de reticulación, que incrementa la fuerza cohesiva y la resistencia al entorno.

Los catalizadores latentes más utilizados son las aminas o los heterocíclicos nitrogenados. Hay dos vías para evitar que el pegamento endurezca a la temperatura ambiente:

1. Se selecciona un endurecedor que es insoluble a la temperatura ambiente en la mezcla de los componentes y que se solubiliza al calentar.

Ejemplo:



Diciandiamida o cianoguanidina.

La insolubilidad del endurecedor permite que el sistema se mantenga a la temperatura ambiente durante 6 meses. La temperatura de curado es de 170 a 180 ºC, pero en presencia de un acelerador puede reducirse a 120 ºC.

Este endurecedor latente es muy común en los sistemas monocomponentes por lo fácil de su empleo, su resultado excelente, el tiempo de almacenamiento prolongado y su poca toxicidad.

El mecanismo del curado, catalizado por una amina terciaria, es complejo. Se observan:

A) La reacción de los 4 H activos con los anillos epoxídicos.

B) La homopolimerización simultanea catalizada por la amina terciaria.

C) La reacción entre los grupo OH producidos durante el curado y el grupo ciano de la diciandiamida.

2. Se emplea un endurecedor que reacciona con la resina con una energía de activación tal que no se produce la reacción a la temperatura ambiente pero si al calentar[3].

Ejemplos:

3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilurea (monuron)

El curado se realiza alrededor de 120 °C en una hora.

Estos pegamentos se usan en las industrias aeroespacial, automovilística y electrónica.

9.2.2.3 Adhesivos de películas epoxídicas

Los adhesivos epoxídicos también pueden ofertarse en el estado sólido. La mezcla de sus componentes se polimeriza parcialmente (estado B), de modo que el producto sea fusible (no reticulado). Cuando el adhesivo se aplica al sustrato y se calienta, se funde, fluye, de manera que moja su superficie, y reticula.

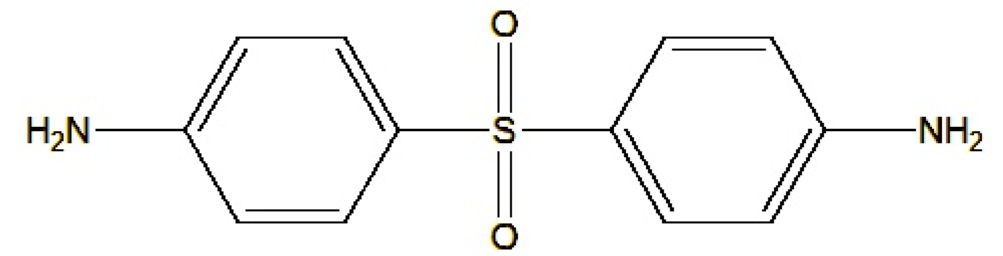
Los adhesivos sólidos se pueden formular por dos vías:

1. El endurecedor latente se disuelve en la disolución de una resina epoxídica sólida y se evapora el disolvente.

2. Se adiciona un endurecedor soluble a una resina epoxídica líquida y se polimeriza hasta alcanzar el estado B. Se obtiene un adhesivo sólido termoplástico, que por un calentamiento ulterior sobre el sustrato fluye y continúa el curado hasta reticular, estado C.

3. Se mezclan la resina epóxidica sólida en polvo con el endurecedor en polvo. por el método de mezclado en seco, y se producen pro formas por compresión en seco.

Entre los endurecedores insolubles a la temperatura ambiente se encuentran la diciandiamida y la 4,4'-diamino-difenil-sulfona[11]:



La forma más popular de ofertar los adhesivos sólidos es como cintas y películas de 0.01 a 0.4 mm de espesor. En dependencia de su uso final pueden ser blandos y pegajosos o duros y secos.

Las cintas poseen un material que les sirve de soporte. Este puede ser papel, tela o una malla de tejidos de vidrio, algodón o poliamida. La función principal del soporte es mantener el adhesivo en contacto con el sustrato; su acción reforzante se considera secundaria. Las cintas pegajosas se recubren con una película desprendible para evitar el bloqueo del rollo.

Las películas se producen solo con el adhesivo, sin refuerzos. Se recubren también con una película desprendible si el producto es pegajoso. Para su aplicación se cortan a la medida pero para algunos usos se ofertan como películas preformadas, como se aprecia en la figura 9.1.

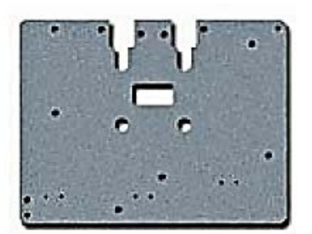






Fig. 9.1 Películas preformadas y en cintas.

La industria es la mayor consumidora de los adhesivos tanto en forma de cintas como de películas. En la industria aeroespacial, por ejemplo, se usa en para unir las estructuras tipo panel de abeja con láminas metálicas necesarias para la construcción de diferentes partes de los aviones (ver figura 9.2).

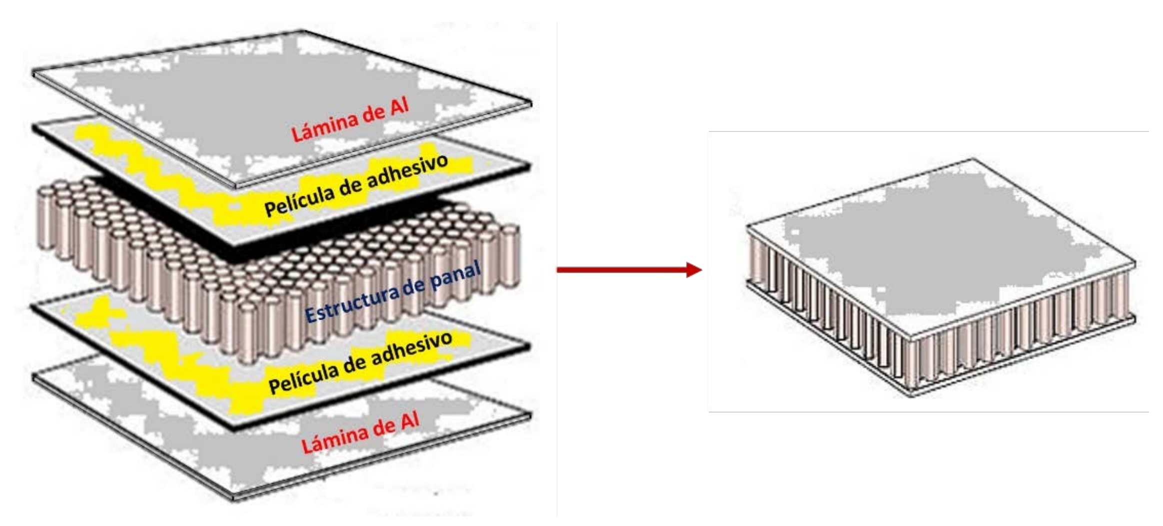


Fig. 9.2 A la izquierda los componentes de la unión de las láminas metálicas a la estructura de metal y a la derecha el conjunto ensamblado.

Bibliografía

1. Detlefsen, W. D., Chapter 20 - Phenolic resins: some chemistry, technology, and history. In *Adhesion Science and Engineering*, Dillard, D. A.; Pocius, A. V.; Chaudhury, M., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2002; pp 869-945.

2. Frihart, C. R.; Lorenz, L. F., Protein adhesives. In *Handbook of adhesive technology*, CRC Press: 2017; pp 145-175.

3. Hartshorn, S. R., *Structural adhesives: chemistry and technology*. Springer Science & Business Media: 1986.

4. Paul, S., Manufacture of amines of high molecular weight, which are rich in nitrogen. Google Patents: 1938.

5. Castan, P., Process for the manufacture of thermosetting synthetic resins by the polymerization of alkylene oxide derivatives. Google Patents: 1948.

6. Owen, G. S., Synthetic drying compositions. Google Patents: 1948.

7. Ellis, B., *Chemistry and technology of epoxy resins*. Springer: 1993.

8. Pham, H. Q.; Marks, M. J., Epoxy resins. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.

9. Schroll, G. E., Epoxy resin containing a curing catalyst mixture of a polymercaptan and a fused ringamine. Google Patents: 1968.

10. Cui, Z.; Lü, C.; Yang, B.; Shen, J.; Su, X.; Yang, H., The research on syntheses and properties of novel epoxy/polymercaptan curing optical resins with high refractive indices. *Polymer* **2001,** *42* (26), 10095-10100.

11. Petrie, E. M., *Epoxy adhesive formulations*. McGraw Hill Professional: 2005.

10 Adhesivos estructurales: Polímeros acrílicos

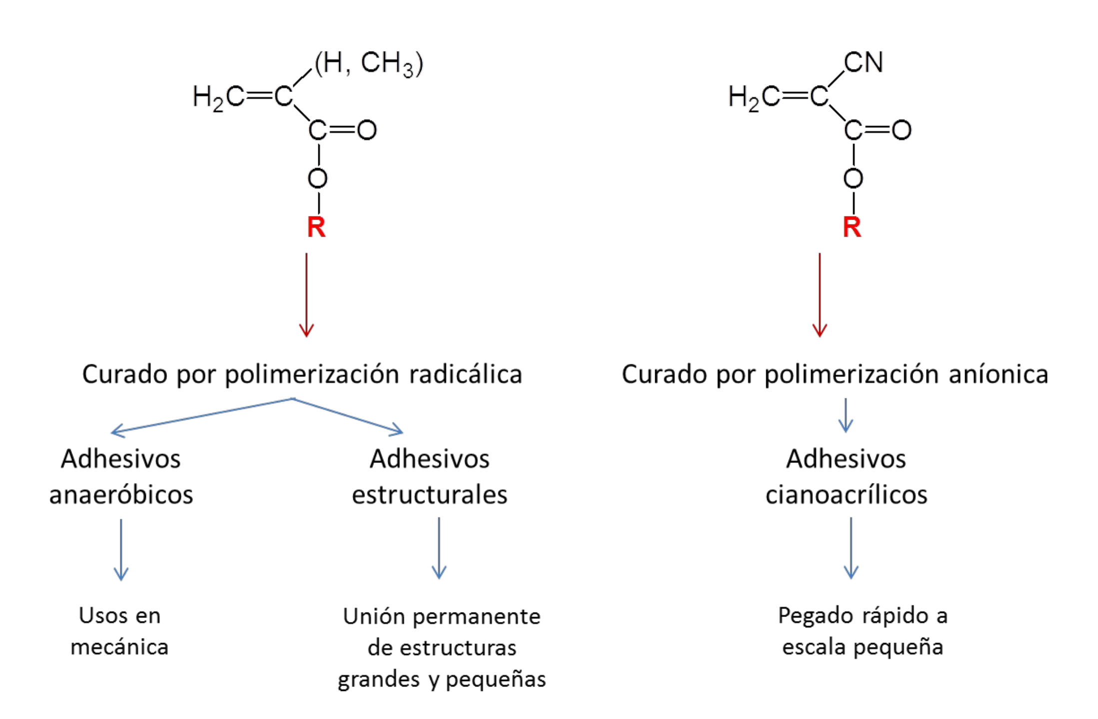
10.1 Introducción

Los polímeros acrílicos formados a partir de los ácidos acrílico y metacrílico, sus esteres y otros derivados, así como los cianoacrilatos constituyen uno de los grupos de adhesivos más importantes. El dimetacrilato de tetraetilenglicol sirvió de base para el desarrollo de un tipo de adhesivo que cura en ausencia de oxígeno, conocido como adhesivo anaeróbico, y tiene su campo de aplicación principal en la mecánica.

El metacrilato de metilo es la base de los adhesivos acrílicos estructurales, que tienen importancia industrial debido a la velocidad de su curado y fortaleza estructural. En condiciones apropiadas la cura se realiza en un minuto a diferencia de los tiempos superiores que requieren los adhesivos epoxídicos y uretánicos. La rapidez del curado permite el ensamblado industrial de estructuras en línea a velocidades altas.

El cianoacrilato de metilo fue el primero de los adhesivos caracterizados por unir casi todos los sustratos a gran velocidad. Ha encontrado aplicaciones en la vida cotidiana y en procesos industriales.

El esquema 10.I resume los tres tipos de adhesivos acrílicos, la forma en la que curan y su área de empleo principal.



Esquema 10.I Monómeros acrílicos y sus adhesivos

10.2 Adhesivos anaeróbicos

En la actualidad el uso de los adhesivos se encuentra muy extendido y permite la solución de problemas disímiles. Los adhesivos anaeróbicos constituyen un buen ejemplo.

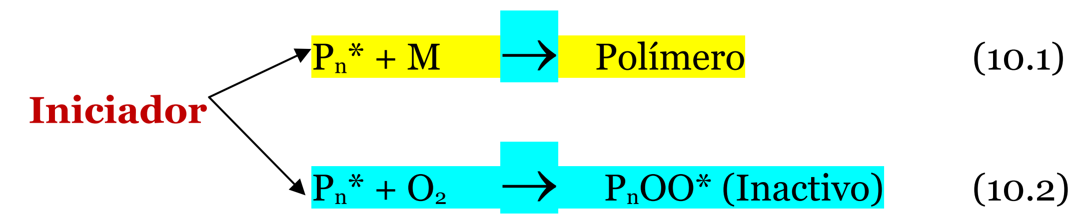
Las maquinarias pesadas, que producen muchas vibraciones, provocan el desajuste de turcas y pernos que se aflojan y pueden incluso, en el caso de los vehículos, desenroscarse totalmente y caer. Esto era notorio en el caso de las carreras de autos. Ellas gozaban de una popularidad creciente en los años 60, a lo que contribuían las competencias de Fórmula 1, iniciadas en 1950. Al concluir la carrera era necesario limpiar la pista donde quedaban los pernos y las tuercas desprendidos de los vehículos. Tal complicación dejó de ser un problema cuando aparecieron los adhesivos anaeróbicos, llamados así porque curaban al excluirse el aire de las superficies en contacto. Estos pegamentos pueden unir los metales comunes, el vidrio, las cerámicas y los plásticos termo fijos

La figura 10.1 muestra cómo se aplica un adhesivo anaeróbico para fijar una tuerca. Después de aplicar una gota del adhesivo al tornillo la tuerca se enrosca hasta entra en contacto con el adhesivo que moja las dos superficies. El oxígeno queda excluido y se produce la cura del adhesivo que une así la tuerca al tornillo.

Fig. 10.1 La aplicación de una gota de pegamento a un tornillo para fijarle una tuerca. Los pasos son: Liquido estable al aire → Exclusión del oxígeno entre tuerca/tornillo → Adhesión. Fotos tomadas de https://www.youtube.com/watch?v=kLPUOu1sd4M

El desarrollo de este tipo de adhesivos es un ejemplo de la integración de los conocimientos químicos. Se basan en la mezcla de un monómero acrílico y un iniciador con un tiempo de vida medio largo. Una vez que se forma un radical libre (Pn*) se producen dos reacciones paralelas en presencia del oxígeno del aire:



La reacción 10.2 es la predominante durante el tiempo en que el adhesivo permanece almacenado y una vez que se aplica y se excluye el aire, se favorece la reacción 10,1 y se logra la adhesión de los sustratos.

10.2.1 Algo de historia

10.2.1.1 El precursor

A finales de la década de 1940 Burnett y Nordlander (figura 10.2) trabajaban para la General Electric y obtuvieron un adhesivo que patentaron en 1950 con el nombre de 'Anaerobic Permafil'[1]. El producto, que llamaron "monómero anaeróbico", se obtenía burbujeando aire en dimetacrilato de tetraetilenglicol (DMTEG) a 60-80 °C.

DMTEG

Se producía la oxidación de una parte de los dobles enlaces del DMTEG de partida, o de los oligomeros formados, y la formación de hidroperóxidos. La mezcla tenía un contenido de oxígeno activo del 0,1 %, determinado por la titración con tiosulfato de sodio de una muestra tratada con yoduro de potasio.

La resina oxigenada se descomponía fácilmente dando radicales que podían iniciar la polimerización del DMTEG y para evitarlo se requería la presencia de gran cantidad de oxígeno.

La mezcla era líquida a la temperatura ambiente, mientras que se mantuviera la aireación, y producía un polímero reticulado si cesaba el burbujeo de aire o el líquido se colocaba entre dos superficies que formaran entre ellas una película fina aislada del aire.

Burnett y Norlander reportaron que el "monómero anaeróbico" polimerizaba rápidamente si se guardaba en un contenedor de Fe o Cu.

El adhesivo servía para unir metales y vidrio a vidrio y metal. La GE lo suministraba con un compresor para burbujear el O_2 y aunque tuvo algunos clientes industriales las dificultades asociadas a su manejo y almacenamiento provocaron su salida del mercado en 1952.

Los químicos de la GE cometieron el gran error de no prever el éxito que tendría el adhesivo si se lograba una formulación que permitiera la eliminación del burbujeo del aire y la distribución del producto en contenedores manuables. La GE accedió a transferir su patente.

10.2.1.2 El primer adhesivo anaeróbico

En aquellos años Robert Krieble trabajaba como gerente de ingeniería en el departamento de materiales químicos de la GE y le descri-

bió todo lo relacionado con el 'Anaerobic Permafil'[1], desarrollado por Burnett y Norlander, a su padre, Vernon Krieble (figura 10.2), quien era el jefe del departamento de química del Trinity College de Hartford, Connecticut. V. Krieble consideró que la solución al problema de la aireación del pegamento era incrementar mil veces la sensibilidad del producto a la inhibición por el oxígeno. Una de las pruebas que realizó fue oxigenar el tetraetilinen glicol dimetil éter, una molécula similar al DMTEG pero sin dobles enlaces. El producto, un hidroperóxido, se agregó al DMTEG y se obtuvo un adhesivo estable que podía almacenarse por años en un frasco de polietileno de baja densidad, permeable al oxígeno. V. Krieble había obtenido el primer adhesivo anaeróbico de utilidad comercial.[2]



Fig. 10.2 De izquierda aderecha los Drs: B.W. Nordlander, Robert E. Burnett (Tomado de miSci - Museum of Innovation and Science) y Vernon Krieble

V. Krieble creó la compañía "*American sealants*" y en 1957 solicitó la patente de un adhesivo anaeróbico formado por la mezcla de un dimetacrilato y un hidroperóxido[3]. El pegamento salió al mercado con el nombre de Loctite y tuvo un éxito inmediato. Más tarde, Krieble le cambió el nombre a su compañía por el de Loctite.

10.2.2 El fundamento químico de los adhesivos anaeróbicos

El pegamento no contiene disolventes; consta del monómero, iniciador, acelerador, inhibidor y otras sustancias que se adicionan de acuerdo al uso previsto.

La mayor información sobre los aspectos químicos relacionados con los componentes y el curado de estos adhesivos se encuentra en la li-

teratura de patentes. Hay pocos estudios de corte académico en los que se pueden encontrar las características del curado[4] y un estudio cinético en disolución donde se usa metacrilato de metilo como monómero para evitar la reticulación[5]. En este último se reporta que la E_a = 43.5 KJ/mol, alrededor de la mitad de los valores típicos de la polimerización radicálica, lo que justifica que el curado del adhesivo se produzca a la temperatura ambiente.

10.2.2.1 Los monómeros

Los monómeros deben presentar uno o más grupos acrilato (GA) o metacrilato (GMA):

Los primeros adhesivos tenían entre sus limitaciones la fragilidad del polímero que se formaba en el curado. La adición de un plastificante es un paliativo cuando no se requieren uniones fuertes pero la verdadera solución depende del monómero empleado.

Si representamos un monómero di-metacrílico por:

Las características del polímero producido durante el curado del adhesivo dependerán de la naturaleza del segmento que une los dos GMA. Si éste es una cadena corta de polietilen glicol, como la del DMTEG, ocurre una gelificación rápida que produce un polímero muy reticulado y frágil. Si el segmento es un uretano el polímero formado es flexible. Un monómero de ese tipo se obtiene por la reacción del metacrilato de hidroxietilo con el diisocianato de tolueno.

Otros segmentos que eliminan la rigidez del polímero están constituidos por hidrocarbonos flexibles

Hay más de 40 monómeros, además del DMTEG, que se escogen de acuerdo a las prestaciones que debe tener el adhesivo formulado. Se prefieren los metacrilatos porque irritan menos la piel que los acrilatos. Además, se emplean los monómeros que poseen dos o más enlaces vinílicos para garantizar la formación de polímeros reticulados, que son resistentes a los disolventes y funcionan bien en un rango amplio de temperaturas (-50 °C a 150 °C). Dos ejemplos de tales monómeros son:

10.2.2.2 Los iniciadores y los aceleradores

Los iniciadores garantizan la cura del adhesivo una vez aplicado. Los más utilizados son los hidroperóxidos, como el de terbutilo y el de cumeno.

La velocidad de la iniciación se incrementa con la adición de un acelerador. Se denomina así a las sustancias, o la combinación de sustancias, que acrecientan la producción de radicales libres durante la iniciación.

El sistema iniciador/acelerador más empleado, aumenta la velocidad de formación de radicales en todas las superficies, es la mezcla del

hidroperóxido de cumeno con la combinación de una amina terciaria, fundamentalemente la N,N-dimetil-p-toluidina, y una sulfimida, por lo general la sulfimida o-benzoica (sacharina):

Este par forma un compuesto intermedio, un aminal, que actúa como agente reductor de los iones metálicos[6].

La importancia de la sacharina se evidencia en que la N,N-dimetil-p-toluidina reacciona sola con el hidroperóxido pero a temperaturas elevadas.

10.2.2.3 El inhibidor

Durante el tiempo en que el adhesivo se mantiene almacenado el hidroperóxido de cumeno genera una concentración de radicales libres pequeña. El oxígeno disuelto en el monómero, que actúa como inhibidor de la polimerización en los adhesivos anaeróbicos, no es suficiente para proporcionarle un tiempo de vida lo suficientemente largo para su comercialización, aunque el contenedor se llena hasta la mitad y es permeable al oxígeno. Por ello se adiciona un inhibidor como **la hidroquinona** que produce un radical estable al reaccionar con un centro activo.

Pn* + HO-Ph-OH → PnH + HO-Ph-O*

En la preparación del adhesivo puede quedar como impurezas trazas de hierro que disminuyen la estabilidad del adhesivo almacenado. El problema se elimina mediante la adición de agentes quelantes.

10.2.3 La química del curado

Así, un adhesivo anaeróbico típico está formado por DMTEG, hidroperoxido de cumeno, N,N-dimetil-p-toluidina sacharina e hidroquinona.

Cuando el pegamento se aplica en la rosca del perno y se atornilla, se excluye el oxígeno y la polimerización del monómero se produce por un proceso de oxidación-reducción en el que interviene el par $\mathbf{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$ de la superficie del acero y el hidroperóxido.

$$R\text{-}O\text{-}OH + Fe^{+2} \rightarrow \mathbf{R\text{-}O^{\cdot}} + OH^{-} + Fe^{+3} \quad \text{(rápido)} \qquad (10.3)$$

$$R\text{-}O\text{-}OH + Fe^{+3} \rightarrow R\text{-}O\text{-}O^{\cdot} + H^{+} + Fe^{+2} \quad \text{(lento)} \qquad (10.4)$$

El radical $\mathbf{RO^{\cdot}}$, formado en la reacción 10.3, es el que inicia la polimerización. Es evidente que la presencia del catión de menor valencia aumentará la velocidad de la iniciación, de ahí la importancia del acelerador descrito anteriormente, que a través del aminal aumenta la cantidad de iones Fe^{2+}.

El resto del adhesivo que queda por fuera de la parte enroscada, en contacto con el aire, se mantiene líquido, se limpia fácilmente y da la impresión errónea de que el adhesivo en la rosca no ha curado.

La velocidad a la que se produce el curado depende de la naturaleza de las superficies que se desean unir. Para los metales el orden en que disminuye es: cobre> latón / bronce> hierro> acero> zinc> aluminio> acero inoxidable. La unión de otros sustratos como los plásticos, las cerámicas y el vidrio requiere del empleo de un imprimador (*primer*). Este puede aplicarse con un spray que contenga la disolución de la sal de un metal activo, ej. naftenato de cobre.

Es posible preparar formulaciones de los pegamentos que produzcan uniones con resistencia diferentes, sobre todo por la variedad de monómeros disponibles. En dependencia del fin perseguido se pueden usar pegamentos de resistencia alta, media o baja. Si se trata de un perno que se mantendrá irreversiblemente enroscado, se emplea el pegamento de resistencia alta. El de resistencia media permite extraer el perno con una herramienta ejerciendo la fuerza necesaria y

el de resistencia baja se usa cuando está previsto el desarme de la estructura.

La fuerza que hay que aplicar a una llave para mover una tuerca fijada con un pegamento de resistencia alta es muchas veces superior a la requerida para mover elementos roscados, sin adhesivos, como una contratuerca o un tornillo de fijación.

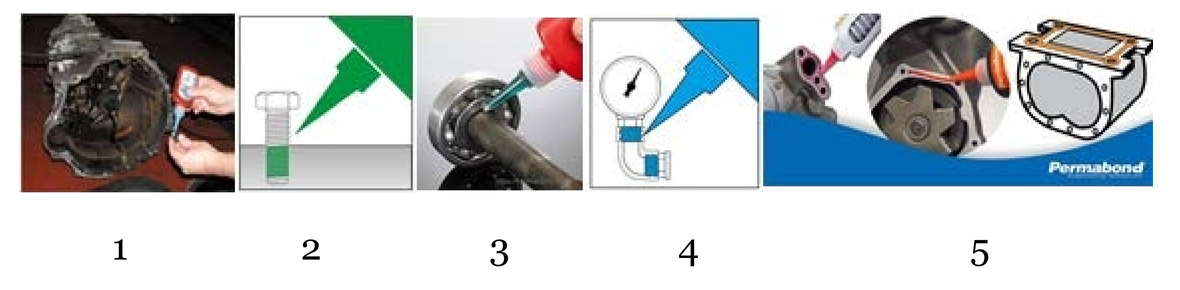
En las formulaciones de los adhesivos anaeróbicos se pueden agregar tintes, espesantes, plastificantes y endurecedores. Estos aditivos cambian la apariencia y la eficacia del adhesivo pero no los procesos químicos que lo caracterizan.

10.2.4 Las aplicaciones

Los adhesivos anaeróbicos se usaron inicialmente para fijar las roscas y evitar el desarme indeseado de los pernos y las tuercas a causa de las vibraciones continuas de las maquinarias pesadas y los automóviles.

Los fabricantes ofertan los adhesivos con tres velocidades de curado básicas: rápida (de 5 minutos a 2 horas); media (de 2 a 6 horas) y lenta (de 6 a 24 horas). Todas a la temperatura ambiente y sin necesidad de imprimador.

Los adhesivos anaeróbicos llenan las irregularidades de las superficies y espacios de tolerancia y sellan con efectividad holguras de hasta 0.76 mm. Los pernos se pueden fijar aplicando el pegamento antes de enroscarlos (figura 10.3-1) o después de enroscados (figura 10.3-2), ya que penetra fácilmente por capilaridad en el espacio comprendido entre las superficies en contacto. Actualmente el pegamento se ha perfeccionado y se han incrementado sus aplicaciones, entre ellas: la fijación de los rodamientos (figura 10.3-3); el sellado de las uniones de conexiones hidráulicas o de gas (figura 10.3-4) y la formación de juntas de partes mecánicas (figura 10.3-5).



1 2 3 4 5

Fig. 10.3 Algunos usos de los adhesivos anaeróbicos

Para las aplicaciones en que la fluidez del pegamento constituye un problema se ha desarrollado una formulación semisólida en forma de barra.

Se ha propuesto el uso de los adhesivos anaeróbicos en condiciones más severas como el sellado de las micro grietas que se forman en el block de los motores[7].

10.3 Adhesivos acrílicos estructurales

Los adhesivos estructurales acrílicos (AEA) son adhesivos reactivos, reticulados y de gran resistencia que curan rápidamente a la temperatura ambiente por polimerización radicálica. Unen la mayoría de los sustratos incluyendo metales, imanes, plásticos, vidrio, madera y materiales compuestos, y son bastante tolerantes a las malas condiciones de la superficie (como la contaminación por aceite). Debido a su alta resistencia, se utilizan frecuentemente para sustituir las soldaduras o los medios mecánicos de fijación, como los remaches. Se utilizan ampliamente en los sectores del mercado aeroespacial, automotriz, de materiales compuestos y del transporte; así como en la unión de imanes a altavoces y motores eléctricos. La rapidez del curado y la resistencia del adhesivo lo hacen apropiado para su uso en una línea de producción de movimiento rápido.

Su formulación se puede esquematizar:

MONÓMERO + POLÍMERO + ACTIVADOR → CAPA ADHESIVA

Como monómeros se prefieren los metacrilatos por encima de los acrilatos debido a su olor.



Los AEA se introdujeron en la década de los años 50 del siglo XX para la unión de láminas de polimetacrilato de metilo empleadas en las marquesinas de los aviones.

La composición de aquellos adhesivos es simple. Consta de dos partes. Una contiene el monómero empleado (≈ 84 %), el metacrilato de metilo (MM); el polímero (≈ 15 %), poli(metacrilato de metilo) (PMM), disuelto en el MM y la N, N- dimetil anilina (≈ 0,5 %). La otra parte contiene peróxido de benzoilo (≈ 0,5 %) disperso en un plastificante. A este tipo de formulación se le llama de primera generación[8]. La polimerización del MM se produce al mezclarse los dos componentes sobre la superficie de uno de los sustratos y generarse los radicales libres. La mezcla tiene una vida útil, o tiempo de trabajo, de alrededor de media hora y el polímero formado no está reticulado.

En los años 60 surgieron los AEA de segunda generación, de mayor complejidad, llamados también acrílicos estructurales endurecidos o reactivos. En ellos se usan elastómeros como polímeros en sustitución del PMM para darle dureza y resistencia al impacto a la capa del adhesivo y extender la posibilidad de unir más sustratos como metales y polímeros termoplásticos y termoestables.

En los 70 la DuPont patentó una serie de adhesivos que usaban disoluciones de gomas de polietileno clorosulfonadas (DuPont Hypalon®) que llamaron “fluidos reactivos”[9].

$$\sim\left[H_2C-CH_2 \right]_x-\left[H_2C-CH(Cl) \right]_y-\left[H_2C-CH(SO_2Cl) \right]_z\sim$$

Durante la polimerización del MM el polietileno clorosulfonado queda separado en forma de pequeños dominios de goma, que adsorben la energía de fractura producida en el PMM vidrioso bajo una carga.

Estos adhesivos se formulan también en dos partes.

10.3.1 Los monómeros.

La figura 10.4 muestra los monómeros más comunes en las formulaciones de los AEA.

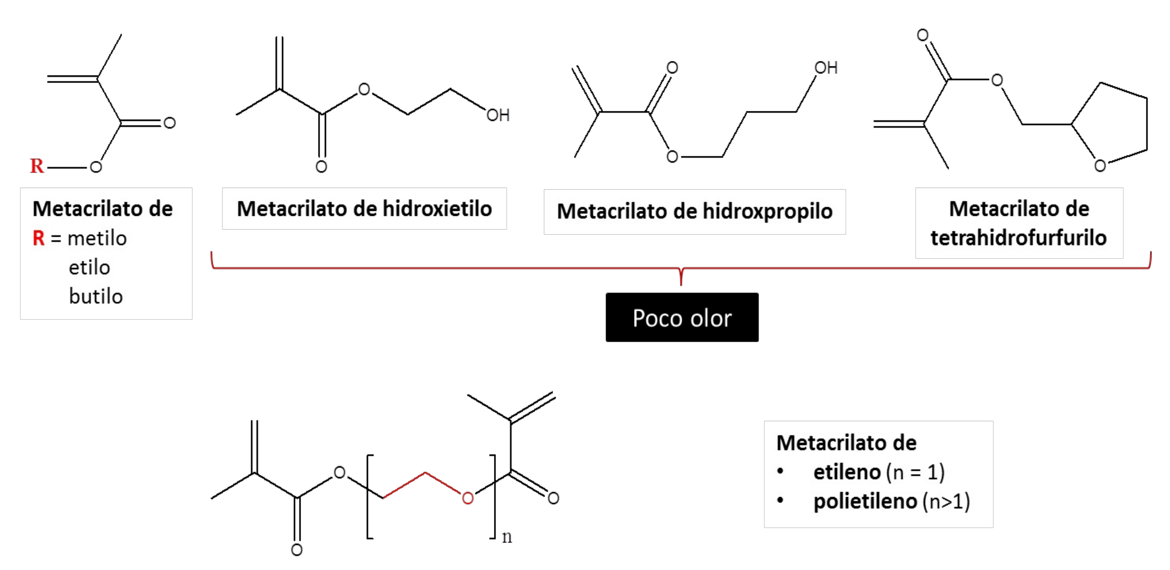


Fig. 10.4 Monómeros más comunes en las formulaciones de los AEA.

El monómero más empleado es el MM. Su olor (acre, irritante) es un inconveniente para el uso de los AEA y justifica su sustitución por otros monómeros más caros pero con poco olor. Las alternativas más populares son los metacrilatos de hidroxietilo, hidroxipropilo y tetrahidrofurfurilo. Los dos últimos se emplean en la preparación de adhesivos reactivos en dos partes y adhesivos en una parte curados por la luz visible y ultravioleta.[10]

La adición de un dimetacrilato permite la reticulación al incorporar dobles enlaces a las cadenas poliméricas. Se usan el dimetacrilato de etileno y los dimetacrilatos de polietileno.

La mezcla de monómeros que forman copolímeros con facilidad se emplea para alcanzar propiedades y adhesividades mejores a diferentes sustratos. La copolimerización con el MM del ácido metacrílico incrementa la velocidad de cura y con el ácido maleico incrementa tanto la velocidad de cura como la fuerzas de la unión y mejora la adhesión a sustratos como el Nylon y los epoxi.[11]

10.3.2 Los iniciadores de la polimerización

Las primeras formulaciones de AEA usaban para la iniciación la reacción redox entre el peroxido de benzoilo y la la N,N-dimetil ani-

lina, que actúa como reductor y acelera la descomposición del peróxido:

En la actualidad se emplea un activador muy efectivo (DPH) formado por la condensación del aldehído butirico y la anilina:

Este activador se adiciona a la superficie de uno o ambos sustratos antes de aplicar el adhesivo. El activador forma un flujo de radicales al ponerse en contacto con el adhesivo. Este flujo se extiende por la película del adhesivo promoviendo la polimerización del o los monómeros.

La iniciación se realiza también mediante la luz UV siempre que el adhesivo no contenga rellenos y sea transparente de modo que el sistema pueda absorber la luz. Se emplean dos tipos de iniciadores:

1) compuestos como la benzofenona o la antraquinona que abstraen un átomo de hidrogeno de moléculas que actúan como cocatalizadores, ejemplos: éteres, alcoholes con hidrógenos α abstraibles como el 2-propanol y las aminas terciarias.[12]

2) También puede emplearse la 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona que al irradiarse con la luz UV da lugar a una fotoescisión unimolecular de Norrish tipo I para dar los radicales libres iniciadores, según:[13]

La activación por la luz UV presenta ventajas para la industria. El adhesivo es monocomponente y la irradiación UV lo cura en segundos por lo que el proceso es fácil de automatizar.

10.3.3 Composición típica de un AEA

En la tabla 10.1 se presenta una formulación típica en dos componentes separados de un AEA que genera una capa de polímero dura y resistencia al impacto.

Tabla 10.1 *Ejemplo de una formulación típica de un AEA de dos componentes*[14]

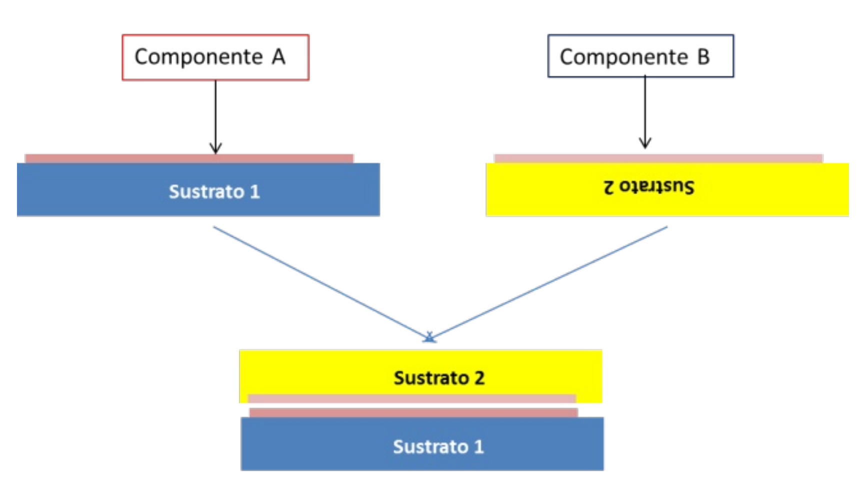
Composición		**Porcentaje en masa**
Producto	**Función**	
Componente A		
Metacrilato de metilo	Monómero	54
Polietileno clorosulfonado	Elastómero endurecedor	35
Ácido metacrílico	Promotor de la adhesión	10
Dimetacrilato de etileno	Agente reticulante	1
Hidroperóxido de cumeno	Iniciador	0,5
Di-t-butil-4-metil fenol	Estabilizador	0,15
Componente B		
Aldehído butirico y anilina	Activador	100

10.3.4 La aplicación del adhesivo

Los adhesivos AEA de dos componentes se envasan por separado como resina y activador y se pueden aplicar de dos formas:

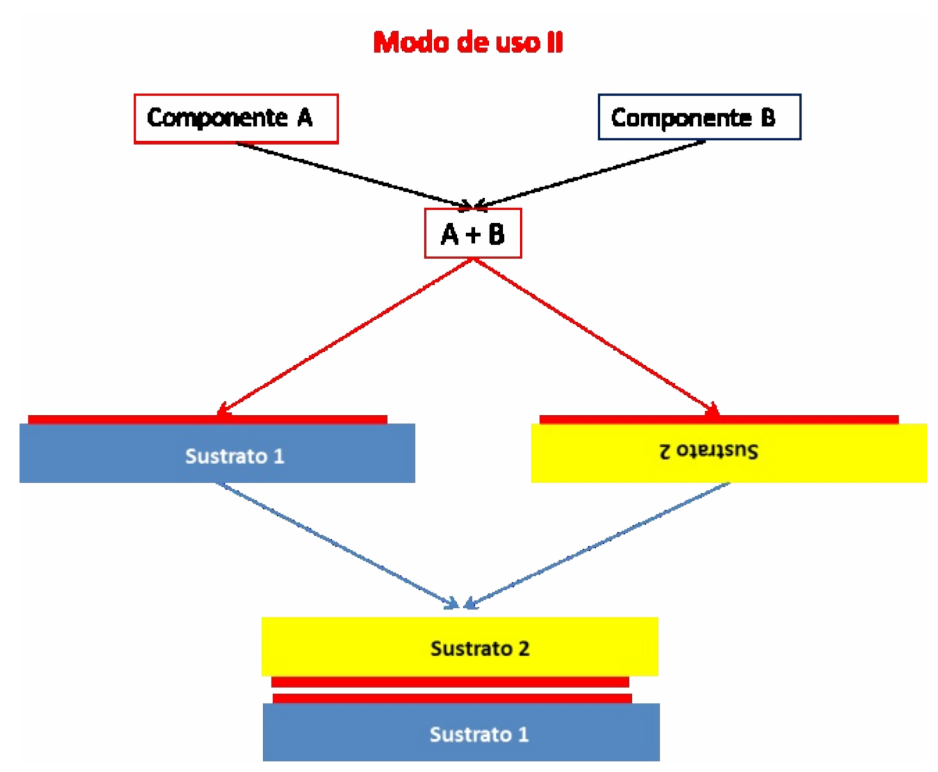
I) **Sin mezclar**. El activador se aplica a una de las superficies, con una brocha o como spray, y la resina a la otra (esquema 10.II).

Esquema 10.II Modo de aplicación de un AEA de dos componentes sin mezclado previo



Al unirse los recubrimientos de ambas superficies comienza la reacción. Estos sistemas no son tan sensibles a la proporción del activador como ocurre con los adhesivos de epoxi y poliuretanos que requieren una mezcla precisa.

II) **"Premezclados"**. Los dos componentes se mezclan y aplican inmediatamente sobre las superficies de los sustratos que se unen a continuación (esquema 10.III):



Esquema 10.III Modo de aplicación de un AEA bicomponente premezclado

Los componentes A y B de los adhesivos se envasan generalmente en cartuchos de resina e iniciador. Ambos componentes tienen las características reológicas adecuadas para su uso en dispensadores que regulan la proporción correcta. En la figura 10.3a se muestra una pistola cargada con los cartuchos de resina e iniciador y en la figura 10.3b a un operario realizando las soldaduras de filete de la estructura metálica. La figura 10.3c ilustra el uso de un dispensador conectado por tuberías a los tanques centrales que lo alimentan.

10.3.5 Aplicaciones

Las aplicaciones de los AEA están relacionadas con la variedad de metales y otros sustratos que pueden unir. Sus usos más importantes son industriales, algunos ejemplos son:



Fig. 10.5 a) Pistola dispensadora de cartuchos de resina e iniciador de AEA.[15] b) Uso de la pistola para complementar las soldaduras de filete utilizadas para este ensamblaje de metal.[16] c) Uso de un dispensador alimentado centralmente por tuberías.

- Los parachoques termoplásticos de los automóviles. Los parachoques están formados por una "fascia" plástica y un refuerzo de acero (figura 10.6) que se une a la estructura del auto. La fascia se pega al refuerzo con el AEA.



Fig. 10.6 a) Parachoques plástico; b) Refuerzo de acero; c) Fascia.

- **Ensamblaje de autobuses escolares**. Algunos fabricantes han sustituido los remaches y las soldaduras por AEA.

- **En la fabricación de transformadores**. Se han desarrollado adhesivos que curan rápidamente y pueden fijar en 15-30 segundos las dos mitades del transformador (ver figura 10.7). También se puede aplicar un adhesivo mono componente que cure por la luz UV. El proceso se automatiza fácilmente y el curado se realiza en un par de segundos



Fig. 10.7 La unión de las dos mitades de un transformador mediante la aplicación de un AEA en la región marcada con la flecha roja.

- **En el ensamblado de estructuras pequeñas**, entre ellas juguetes, cabinas de hospitales de policarbonato, raquetas de tenis, uniones de aluminio a polímeros fenólicos en generadores eléctricos.[17]

10.3.6 Comparación entre los adhesivos anaeróbicos y acrílicos estructurales

Los AEA presentan similitudes con los adhesivos anaeróbicos. En la tabla 10.2 se presentan las semejanzas y diferencias entre estos adhesivos.

Tabla 10.2 Comparación entre los adhesivos anaeróbicos y acrílicos estructurales

Anaeróbicos	Acrílicos estructurales
Cura a T ambiente	Cura a T ambiente
Cura por radicales libres	Cura por radicales libres
Una parte	Dos partes
Iniciado por reacción química superficial (sustrato)	Iniciado por reacción química superficial (imprimador/curador)
Sensible al oxígeno	Poca sensibilidad al oxígeno

10.4 Adhesivos cianoacrílicos

Los monómeros cianoacrílicos son fuertemente ácidos debido al intenso efecto electroaceptor del grupo ciano y polimerizan fácil y rápidamente por la acción de las sustancias básicas, incluso débiles, como las trazas de agua que están adsorbidas en las superficies de los sustratos. De manera que una gota de un cianoacrrilato de alquilo entre las superficies de dos sustratos las une en pocos segundos.

Iniciación

$$OH^- + CH_2{=}C(CN)(COOC_2H_5) \longrightarrow HO{-}CH_2{-}C^-(CN)(COOC_2H_5)$$

Propagación

$$OH{-}CH_2{-}C^-(CN)(COOC_2H_5) + CH_2{=}C(CN)(COOC_2H_5) \longrightarrow HO{-}CH_2{-}C(CN)(COOC_2H_5){-}CH_2{-}C^-(CN)(COOC_2H_5)$$

Los cianoacrilatos son líquidos de viscosidades muy baja, en el rango de 1 a 3 cP[18] y de tensiones superficial también baja, poco más de 30 mN/m (ver tabla 10.3), por lo que se esparcen fácilmente sobre la superficie de los sustratos formando capas muy finas que polimerizan *in situ* en pocos segundos. Las formulaciones de menor viscosidad unen los sustratos de 2 a 5 veces más rápido que las más viscosas.

Las uniones producidas por los cianoacrilatos se caracterizan por ser claras, duras y quebradizas, con baja resistencia al impacto; además son muy fuertes y la fuerza de la adhesión continúa aumentando durante algún tiempo. Estas propiedades permiten unir piezas complejas con una cantidad mínima de adhesivo y sin plantillas complicadas y abrazaderas. Pegan fuertemente metales, plásticos, cauchos, cerámicas, maderas duras y otros materiales no porosos o poco porosos.

El uso de los adhesivos ha conducido a que los fabricantes introduzcan modificaciones que se ajusten a las necesidades de los usuarios. Para ello pueden adicionarse una o más aditivos, como son: plastificantes, aceleradores, espesantes y estabilizadores y pueden aplicarse imprimadores a las superficies que se desean unir. Además, la gran reactividad de los monómeros exige el uso de estabilizadores e inhibidores para su almacenamiento.

Un poco de historia

Los adhesivos de cianoacrilatos de alquilo fueron descubiertos y desarrollados por el Dr. Harry Coover (figura 10.8), quien contó la admirable historia del descubrimiento en un artículo publicado en Research Management.[19] Coover escribió:

"La serendipia, definida como un accidente afortunado, jugó una gran parte en el descubrimiento de los adhesivos de cianoacrilato, pero sólo cuando mi mente finalmente estuvo lista para ver que el accidente fue realmente un poco de suerte."

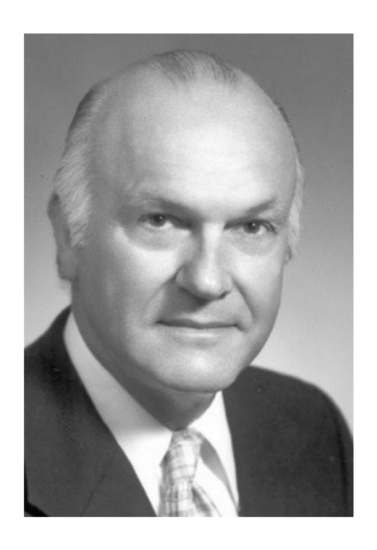


Fig. 10.8 Al jubilarse como vicepresidente de Eastman Kodak para I + D, división de productos químicos, fue presidente del Instituto de Investigación Industrial, donde ganó su medalla en 1984 y su premio Achievement Award en 1999. Coover también recibió la Medalla Nacional de Tecnología e Innovación en 2009.

La serendipia puede resumirse así. En los tiempos de la 2da Guerra Mundial Coover trabajaba para los Laboratorios de Investigación de la Kodak en Rochester. Debía encontrar un plástico con transparencia óptica para fabricar lentes de mira de precisión. Trabajó con los cianoacrilatos que le parecieron prometedores excepto por un problema recurrente: se pegaban a todo lo que tocaban. En ese momento no se percató del significado de ese "*problema*"

No fue hasta 1951 que volvió a usar los monómeros cianoacrílicos, esta vez en los laboratorios de investigaciones de la Compañía Eastman de Tenessee tratando de desarrollar poliacrilatos más fuertes, más duros y más resistentes al calor para usarlos en las marquesinas de los aviones a reacción. En su grupo trabajaba el Dr. Fred Joyner quien preparó y purificó el cianoacrilato de etilo. Como parte de su caracterización intentó determinarle el índice de refracción, Colocó una gota del monómero entre los prisma de un refractómetro Abbe y para su sorpresa los prismas quedaron pegados. En esta ocasión Coover si se percató de la serendipia. Pidió una muestra del monómero, realizó diversas pruebas de adhesión con diferentes sustratos y llegó a la conclusión de que estaba ante un adhesivo extraordinario.

En 1957 se patentó el uso de los cianoacrilatos como adhesivos[20]. En 1958 se comenzó la comercialización del metacrilato de metilo con el

nombre de Eastman 910. El pegamento y sus bondades se hicieron conocer por diferentes promociones, entre ellas la presentada en la figura 6 donde se demostraba que una gota del pegamento entre las caras de dos cilindros de acero de 3,15 pulgadas cuadradas de superficie podía resistir el peso de 2,5 toneladas. Las argollas de los cilindros pegados se conectaron al gancho de una grúa y a la estructura que servía de soporte a un auto con 3 pasajeros y un peso total de 2,5 toneladas. Después de 30 minutos de cura, la grúa levanto y dejo suspendido al auto y sus pasajeros.





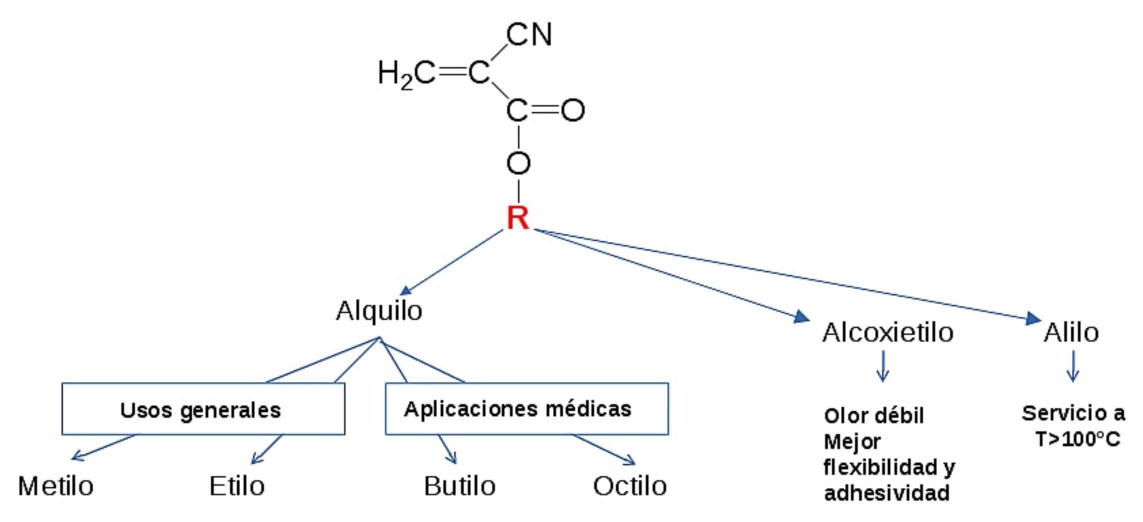


Fig. 10.9 El pegamento Eastman 910 y un anuncio de 1958. Después de 30 minutos de aplicar una gota de Eastman 910 entre dos cilindros de acero que permitían conectar el gancho de una grúa a las cadenas que soportaban un auto con 3 pasajeros y un peso total de 2.5 toneladas.

El pegamento Eastman 910 recibió más tarde un nombre más atractivo que lo hizo famoso: "*Super Glue*". La compañía Loctite adquirió la licencia de fabricación y nombró "*Loctite Quick Set 404*" a su producto. Posteriormente sacaron al mercado una versión propia que llamó "*Super Bonder*". En la década de 1970 el pegamento ya se fabricaba por varias compañías.

10.4.1 Los monómeros

Los monómeros más comunes se muestran en el esquema 10.IV:



Esquema 10.IV Monómeros cianoacrílicos más comunes.

Todos los monómeros que se ofertan comercialmente son mono funcional y durante el proceso de adhesión forman polímeros termoplásticos con escasa resistencia a los disolventes orgánicos polares. Si bien ello constituye una desventaja de los adhesivos cianoacrílicos es, sin embargo, algo beneficioso en los casos en que la piel se adhiera accidentalmente a cualquier sustrato, pues el proceso puede revertirse aplicando acetona, por ejemplo, a la línea de pegamento.

Las tensiones superficiales de una selección de cianoacrilatos se presentan en la tabla 10.3.

Como se observa todos los valores de la tensión superficial son bajos y explican la facilidad con la que se esparcen estos monómeros sobre la superficie de la mayoría de los sustratos (ver tabla 3.2 del capítulo 3). Los polímeros con menor tensión superficial como el polietileno, el polipropileno y los polímeros fluorados, se pueden pegar con adhesivos cianoacrílicos si se usa un imprimador (vease el epigrafe 10.4.2.6). En los cianoacrilatos de alquilo la tensión superficial disminuye con el aumento del largo de la cadena alquílica.

Tabla 10.3 Tensiones superficiales de los cianoacrilatos que aparecen en el esquema 10.IV

Cianoacri -lato de:	Tensión superficial a 20 °C (mN/m)[23]	Tensión superficial a 30 °C (mN/m)[21]	Viscosidad Brookfield a 25 °C (cP) [21]
Metilo	37,41	44,50	2,2
Etilo	34,32	38,75	1,9
Alilo	35,38	34.7±3.0[24]; 39,50	2,0
Butilo	31,11	34,20	2.1
Etoxietilo			5,0
Octilo	29,18	31,00	3,9[22]

La eficacia de los cianoacrilatos como pegamentos para varios tipos de metales depende también de la longitud de la cadena alquílica. La adhesividad disminuye al aumentar el largo de la cadena, como se aprecia en la figura 10.10. La dependencia reportada por autores diferentes no coincide. Así, en la señalada como 1 (Vijayalakshmi et al.[21]) la adhesión producida por el cianoacrilato de etilo es mayor que la del cianoacrilato de metilo y en la señalada por 2 (Raja[22]) no. La mayor fortaleza de la unión en orden decreciente es:

Acero-acero > acero inoxidable- acero inoxidable > cobre-cobre > aluminio-aluminio > bronce-bronce.

Los pegamentos acrílicos pueden emplearse en la industria y en el hogar. Los productos de mayor pureza son los destinados a la industria que requiere propiedades bien definidas para realizar procesos rápidos y automáticos.

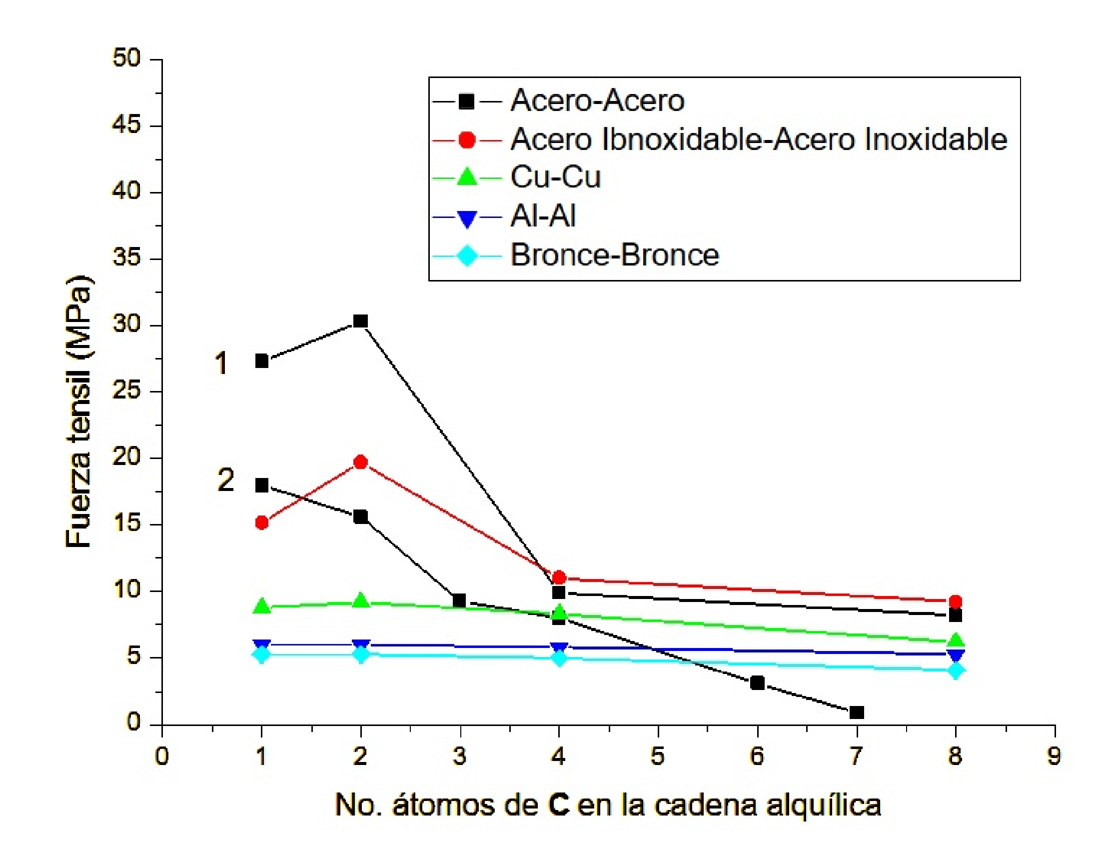


Fig. 10.10 Variación de la fuerza tensil de la unión de diferentes sustratos con el número de átomos de C de la cadena alquílica de los cianoacrilatos empleados. **1** (Vijayalakshmi et al.[21]) y **2** (Raja[22])

10.4.1.1 Cianoacrilato de metilo

Fue el primer adhesivo cianoacrílico que se comercializó bajo el nombre de Eastman 910 (figura 10.7) y después por diversas firmas que le dieron nombres, como goma loca (*crazy glue*, producto de Elmers) y super goma (*super glue*, producto de Loctite).

Es el cianoacrilato más polar, lo que proporciona una gran cohesividad al adhesivo curado.

Se emplea en la industria aeroespacial, automovilística y muchas otras. También tiene usos múltiples en el hogar donde pega metales,

plásticos, cerámicas, vidrio y otros sustratos. El pegamento tiene un límite superior de temperatura de trabajo de 90°C.

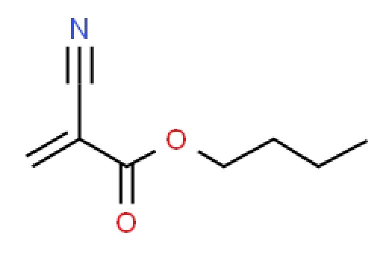
10.4.1.2 Cianoacrilato de etilo

El cianoacrilato de etilo es menos polar que el de metilo. Tiene la característica de mojar más fácilmente las superficies de los plásticos y de disolverlos mejor. Por ello, une los plásticos mejor que el cianoacrilato de metilo. Se recomienda que se use el cianoacrilato de metilo para unir metales y el de etilo para pegar los plásticos[25], aunque también puede pegar los metales. El cianoacrilato de etilo comercial PERMABOND® 105[26] se recomienda como adhesivo para plásticos difíciles de pegar, como el polietileno, el polipropileno, el teflón y las siliconas, con el auxilio de un imprimador y para elastómeros como la goma natural, el EPDM (terpolímero de etileno, propileno y un dieno) y la goma butílica.

Es el monómero más empleado tanto en la vida cotidiana como en la industria, pues pega de todo en el hogar: metales, plásticos, cerámicas, vidrio y encuentra aplicaciones en la industria aeroespacial, automovilística y otras. El límite superior de temperatura de trabajo del adhesivo normal es de 82 °C. Los adhesivos modificados pueden subir ese límite hasta 200 °C.

Tanto los cianoacrilatos de metilo como de etilo se acostumbran a emplear para pegar uñas artificiales; pero se deben usar pegamentos preparados para ese fin, no un pegamento doméstico que puede contener aditivos como los grabadores que atacan a la uña. Hay que tener en cuenta además que los cianoacrilatos reaccionan fuertemente con las fibras de algodón, generando temperaturas iguales o superiores a 75 °C que pueden producir quemaduras[27].

10.4.1.3 Cianoacrilato de butilo



El cianoacrilato de butilo no puede utilizarse para pegar cualquier sustrato como lo hacen los cianoacrilatos de metilo y etilo; sin embargo, es excelente como adhesivo tisular y es además hemostático, biodegradable y bactericida. Fue el primer producto que se utilizó para cerrar las heridas de la piel. En Europa y Canadá se aprobó como "*Histoacryl Blue*" en los años 80[28]. En los Estados Unidos la FDA aprobó el uso del cianoacrilato de butilo en el año 2000.[28] En Cuba el producto se fabrica y se aplica con el nombre de *Tisuacryl* (figura 10.11). Tiene diversos usos, entre otros, como sustituto de los hilos de sutura en heridas cutáneas pequeñas[29] y en intervenciones quirúrgicas periodontales[30].



Fig. 10.11 Tisuacril, adhesivo tisular cubano fabricado en el Laboratorio de Biomateriales de la Universidad de La Habana.

10.4.1.4 Cianoacrilato de octilo

Al igual que el cianoacrilato de butilo el de octilo solo se emplea como adhesivo tisular. Su uso para ciertos tipos de laceraciones se aprobó en los Estados Unidos en 1998.

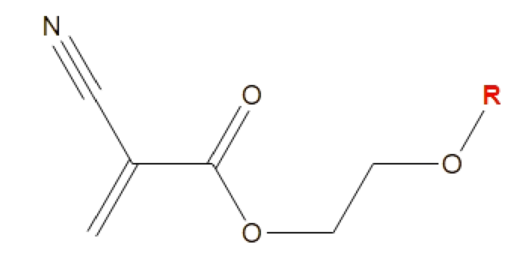
Las uniones con el cianoacrilato de octilo son más fuertes y flexibles que las del cianoacrilato de butilo[31] pero se considera que no hay evidencias clínicas suficientes para decir si el cianoacrilato de octilo es superior al de butilo[32].



Fig. 10.12 Cierre de una herida mediante el cianoacrilato de octilo.[33]

El cianoacrilato de octilo se comercializa como *Dermabond* y se emplea con éxito en una gran variedad de entornos clínicos y quirúrgicos[34]. En la figura 10.12 se muestra un ejemplo de su uso en heridas faciales.

10.4.1.5 Cianoacrilatos de alcoxietilo



La sustitución del grupo alquilo por un éter produce adhesivos que aventajan a los cianoacrilatos de alquilo en varios aspectos: a) tienen una presión de vapor menor, lo que disminuye el olor y la formación de niebla alrededor de la línea de pegado; b) unen con mayor fortaleza los sustratos de baja energía superficial, como la goma natural y el EPDM (terpolímero de etileno, propileno y un dieno)[35].

La elasticidad de los poli(cianoacrilatos de alcoxietilo) aumenta con la masa molecular[36]. La tabla 10.4 presenta los valores del módulo elásticos de los polímeros formados por cinco cianoacrilatos de alcoxietilos y por el cianoacrrilato de octilo (*Dermabond*). Se observa que la elasticidad del cianoacrilato de butoxietilo supera la del cianoacrilato de octilo aunque tiene una cadena lateral más corta.

Tabla 10.4 *Módulo elástico de algunos cianoacrilatos de alcoxietilo y del cianoacrilato de octilo.*

Cianoacrilato de:		Masa molecular	Modulo elástico (MPa)
Metoxietilo	$-CH_2-CH_2-O-CH_3$	155	1564
Etoxietilo	$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	169	1437
Propoxietilo	$-CH_2-CH_2-O-(CH_2)_2-CH_3$	183	1005
Octilo	$-(CH_2)_7-CH_3$	209	530
Butoxietilo	$-CH_2-CH_2-O-(CH_2)_3-CH_3$	197	169
Hexoxieti-	$-CH_2-CH_2-O-$	255	127

Cianoacri-lato de:		Masa molecular	Modulo elástico (MPa)
lo	$(CH_2)_5\text{-}CH_3$		

10.4.1.6 Cianoacrilato de etoxietilo

El cianoacrrilato de etoxietilo puro tiene un olor leve e irrita poco la piel. En la tabla 10.5 se comparan los tiempos de curado y la adhesividad de este monómero con el cianoacrilato de etilo. Se aprecia que su curado es más lento y su adhesividad es similar.

El olor leve del cianoacrilato de etoxietilo favorece su uso industrial en los procesos donde se acumulen los vapores[37]. Entre los sustratos que puede unir se incluyen los porosos como la madera, el papel, la piel y la tela[37b]. Puede rellenar defectos de 0,25 mm de profundidad; mientras que el cianoacrilato de etilo solo rellena hasta 0,1 mm. El cianoacrilato de etoxietilo es muy estable y puede almacenarse en frio hasta un año.

Tabla 10.5 *Tiempos de curado y resistencia al despegue de los cianoacrilatos de etilo (Dermabond® 105)[26] y alcoxietilo (PERMABOND® 947)[37b]*

Sustrato	Curado (segundos)		Resistencia a la cizalladura (ISO 4587). N/mm²	
	Cianoacrilato de etilo	Cianoacrilato de alcoxietilo	Cianoacrilato de etilo	Cianoacrilato de alcoxietilo
Acero	10-15	20-30	18-22	16-20
Aluminio		10-15	6-8	8-9
Zinc		30-40	6-8	8
ABS	5-10	10-15	>7*	>6*

Sustrato	Curado (segundos)		Resistencia a la cizalladura (ISO 4587). N/mm^2	
PC			>5*	>5*
Fenolico	5-10		12-14	4

* Falla del sustrato

El cianoacrilato de etoxietilo no domina este mercado debido a su costo más elevado. El mayor competidor es el cianoacrilato de etilo, aunque es mucho más irritante. También se emplean como adhesivos distintas mezclas, por ejemplo: cianoacrilatos de etilo y etoxietilo con negro de carbono.

La figura 10.13 ilustra el proceso de alargamiento de las pestañas.

10.4.1.7 Cianoacrilato de alilo

Los pegamentos de cianoacrilato de alilo se introdujeron por Eastman en la decada de 1970. Tienen una velocidad de cura y una resistencia final similares a las del cianoacrilato de etilo, pero debido al grupo vinílico colgante se puede inducir la reticulación del polímero. Para ello se realiza primero el curado a la temperatura ambiente durante 4 horas y después las piezas se soportan con pinzas y se calientan a 150 °C durante 2 horas[39]. El sostén de las piezas es necesario porque al inicio el polímero lineal se ablanda. El poli(cianoacrilato de alilo) lineal resiste 82 °C y el reticulado 250 °C. Este último es muy rígido por lo que el pegamento debe usarse solo para metales y otros sustratos rígidos que no se deformen con la temperatura.

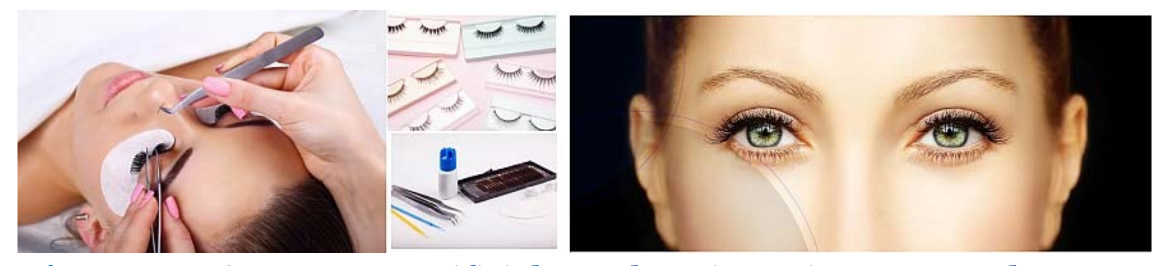


Fig. 10.13 a) Pestañas artificiales y el conjunto instrumental para su aplicación. b) Un momento de la adición de las pestañas artificiales. c) El resultado del tratamiento.

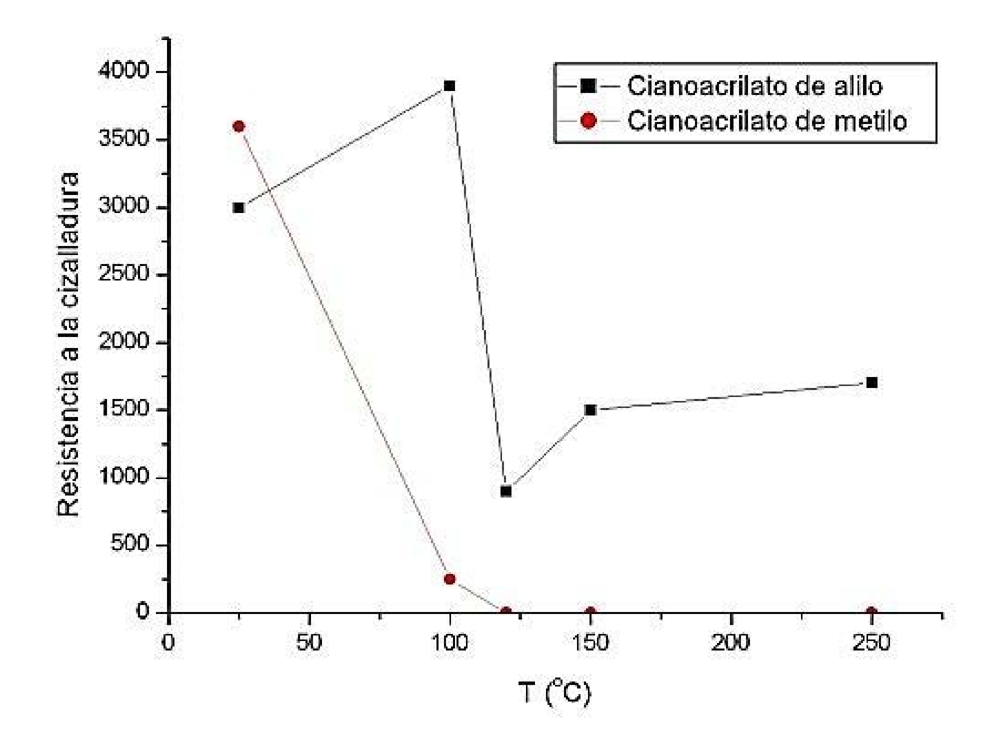


Fig. 10.14 Variación de la resistencia a la cizalladura de la unión acero-acero con la temperatura para los adhesivos de cianoacrilato de metilo y de alilo. Norma ASTM D1002, envejecimiento de 1 semana a la T indicad, enfriada a 25 °C para medir.

La figura 10.14 muestra la comparación de la fortaleza de las uniones acero-acero producidas por los cianoacrilatos de metilo y de alilo a diferentes temperaturas. Se evidencia la efectividad del último pegamento hasta temperaturas de 250 °C.

10.4.2 Aditivos

Las excelentes características de adhesividad y rapidez en la unión hicieron que los usuarios de los pegamentos cianoacrílicos originales quisieran extender sus usos y los fabricantes asumieron entonces la

tarea de modificarlos para que se ajustaran a las nuevas necesidades. Así, la viscosidad, muy baja, se incrementó mediante la adición de espesantes; la fragilidad del policianoacrilato formado en la unión se mejoró con rellenos elastoméricos y plastificantes. Además, la gran reactividad de los monómeros exige el uso de estabilizadores e inhibidores para su almacenamiento; mientras que en determinados casos se requiere un acelerador y en superficies de muy baja energía superficial se necesita un imprimador.

Un ejemplo de la formulación de un pegamento cianoacrilato de etilo se muestra en la tabla 10.6[40].

Tabla 10.6 Pegamento de cianoacrilato de etilo con varios aditivos.

Componente	Cantidad (%)	Función
Cianoacilato de etilo	91	Polimerizar
Poli(metacrilato de metilo)	4	Espesante
Sebacato de dimetilo	50	Plastificante
p-metoxifenol	0,1	Inhibidor radicálico
Dióxido de sulfuro	0,005	Inhibidor aniónico

10.4.2.1 Espesantes

Los espesantes se adicionan para aumentar la viscosidad del adhesivo. Como agentes espesantes se pueden usar varios polímeros: policianoacrilatos, poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), copolímeros de los ácidos lácticos y glicólicos, poli(ε-caprolactona), poli(ácido 3-hidroxibutirico), poliortoesteres, poliacrilatos, polimetacrilatos e incluso la sílice pirógena tratada con silanos[41]. La cantidad de espesante empleada es alrededor de un 20 % en peso o menos respecto al peso total de la composición adhesiva[41b].

10.4.2.2 Rellenos elastoméricos

Los aditivos empleados para disminuir la fragilidad del polímero resultante del curado del pegamento incluyen copolímeros de

naturaleza elastomérica como el poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno (ABS) y el poli(butadieno-co-estireno) injertado con metacrilatos[40]. Estos productos se adicionan en un 15 a 20 %.

10.4.2.3 Plastificantes

La disminución de la fragilidad del pegamento curado se logra también aumentando su flexibilidad mediante la adición de un plastificante. Algunas sustancias empleadas con tal fin son:

Citrato de tributil acetilo Ftalato de dioctilo Sebacato de dimetilo

El citrato de tributil acetilo[42] es el más empleado para usos médicos.

Se usan también los fosfatos de trietilo, tri(2-etil hexilo) y tri(p-cresilo); el triacetato y el tributirato de glicerilo; el adipato de dioctilo y el estearato de butilo, entre otros[41b].

En sustratos como el vidrio la rapidez del pegado con los cianoacrilatos provoca la fragilidad de las uniones y la disminución de su duración, comportamiento que se modifica por la adición de un plastificante. Un ejemplo lo constituye el cambio de la fortaleza y durabilidad de la unión de dos placas de vidrio por el cianoacrilato de butilo mezclado con diferentes cantidades de ftalato de dibutilo (FDB), que se presenta en la figura 10.15. La durabilidad se midió por el número de ciclos de lavado en un lavavajillas[43]. La adición al cianoacrilato de butilo de 10 y 20 % de (FDB) incrementa la fortaleza de la unión pero no su durabilidad, que crece, sin embargo, para cantidades de (FDB) entre 30 y 50 %, mientras que la fortaleza de la unión disminuye.

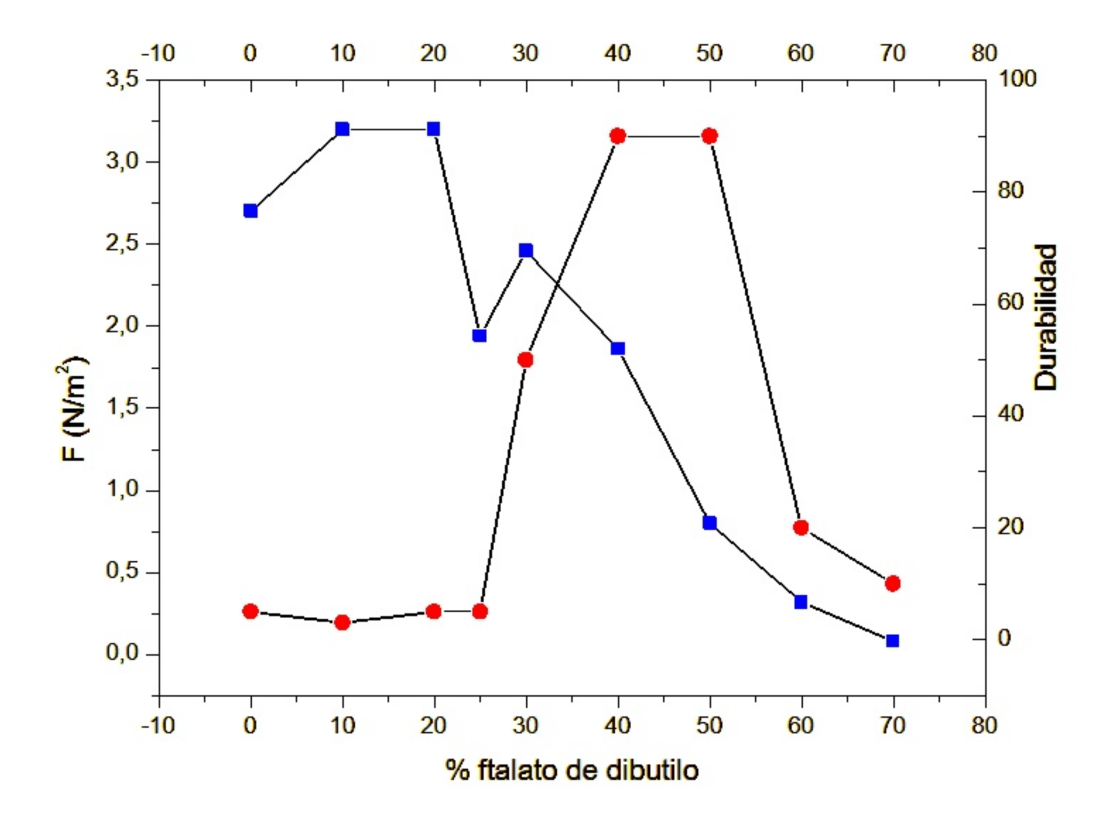


Fig. 10.15 Variación de la fortaleza (en rojo) y duración (en azul) de la unión de dos placas de vidrio con cianoacrilato de butilo con diferentes cantidades de ftalato de dibutilo.

10.4.2.4 Aceleradores

Los aceleradores no son iniciadores de la polimerización de los cianoacrilatos pero si incrementan su velocidad. Ellos forman parte de algunas formulaciones de pegamentos y no afectan significativamente su estabilidad durante el almacenamiento. Los primeros aceleradores reportados en la literatura de patentes fueron el poli(óxido de etileno) de grado de polimerización superior a 3 y los surfactantes que lo contienen en su estructura. La cantidad de acelerador añadida oscila enter 0,5 y 10 %.[17]

10.4.2.5 Estabilizadores

Los cianoacrilatos requieren para su almacenamiento la presencia de dos tipos de inhibidores, uno contra la polimerización radicálica y otro contra la anionica. Los inhibidores radicálicos más empleados son de naturaleza fenólica, como la hidroquinona y el p-metoxifenol. Su concentración varía entre el 0,1 y el 1 %. El inhibidor de la poli-

merización aniónica es el más importante, se usa el dióxido de sulfuro.

10.4.2.6. Imprimadores

Para pegar los sustratos que tienen energías superficiales bajas, como las poliolefinas, los cianoacrilatos requieren del auxilio de un imprimador. Tal función la ejercen sustancias puras o en disolución con las que se recubren la superficie de la poliolefina, después que la capa se seca se aplica el pegamento y el imprimador inicia la polimerización de los cianoacrilatos. Las sustancias empleadas como imprimadores deben reunir las características siguientes[44]:

- Neutralizar el ácido que contiene como inhibidor de la polimerización el cianoacrilato comercial.
- Servir como iniciador de la polimerización del adhesivo una vez aplicado.
- Poseer estabilidad química.
- No formar una capa de unión débil.
- Permanecer en la superficie de la poliolefina por mucho tiempo.

Entre las sustancias empleadas como imprimadores se encuentran las aminas con cadenas alifáticas largas, las sales cuaternarias de amonio y las fosfinas. Un ejemplo destacado es la diestearil metil amina (DSMA):

$$H_3C-\left(\overset{H_2}{C}\right)_{17}-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}}-\left(\overset{H_2}{C}\right)_{17}-CH_3$$

La aplicación de un primer con 10 % de DSMA al poli(propileno) produce uniones con una fuerza adhesiva de 23 MPa . Este valor es tan alto que la falla en la adhesión es cohesiva, se produce en el poli(propileno).

Bibliografía

1. Burnett, R. E. N., B. W. Oxygenated polymerizable acrylic acid type esters and methods of preparing and polymerizing the same. 2,628,178 1953, 1953.

2. Krieble, R. H., Living Case Histories of Innovation: Anaerobic Adhesives—A Solution that Found a Problem. *Research Management* **1980,** *23* (6), 33-36.

3. Krieble, V. K. Compositions containing hydroperoxide polymerization catalyst and acrylate acid diester. 1959.

4. Stamper, D. J., Curing characteristics of anaerobic sealants and adhesives. *British polymer journal* **1983,** *15* (1), 34-39.

5. (a) Okamoto, Y., Anaerobic adhesive cure mechanism-I. *The Journal of Adhesion* **1990,** *32* (4), 227-235; (b) Okamoto, Y., Anaerobic adhesive cure mechanism-II. *The Journal of Adhesion* **1990,** *32* (4), 237-244.

6. Brockmann, H., New aspects of the curing mechanism of anaerobic adhesives. *International journal of adhesion and adhesives* **1994,** *14* (1), 47-55.

7. Bashkirtsev, V.; Kuznetsov, Y.; Kalashnikova, L., Application of anaerobic adhesives at machinery repair. **2018**.

8. Skeist, I., *HANDBOOK OF ADHESIVES* Van Nostrand Reinhold: New York, 1990.

9. Dunn, D., *Update on engineering and structural adhesives*. Smithers Rapra: 2010.

10. Dillard, D. A., *Advances in structural adhesive bonding*. Elsevier: 2010.

11. Righettini, R., Chapter 18. Structural acrylics. In *Adhesion Science and Engineering*, Pocius, M. C. a. A. V., Ed. Elsevie: 2002.

12. Yamada, B.; Zetterlund, P., Handbook of radical polymerization. Wiley-Interscience: Hoboken, NJ: 2002; pp 132-133.

13. Mucci, V.; Vallo, C., Efficiency of 2, 2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers

in thick sections. *Journal of Applied Polymer Science* **2012,** *123* (1), 418-425.

14.

https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/structural-thermosetting-acrylic-adhesives.

15. https://ctaltd.co.uk/product/two-part-structural-adhesive-2105/.

16.

https://www.thefabricator.com/thefabricator/article/assembly/adhesive-bonding-broadens-the-fabricatoras-toolbox.

17. Hartshorn, S. R., *Structural adhesives: chemistry and technology*. Springer Science & Business Media: 1986.

18. Coover, H.; Dreifus, D.; O'connor, J., Cyanoacrylate adhesives. In *Handbook of adhesives*, Springer: 1990; pp 463-477.

19. Coover, H., Living Case Histories of Innovation: Cyanoacrylate Adhesives—A Day of Serendipity, A Decade of Hard Work. *Research Management* **1980,** *23* (6), 37-40.

20. Coover, J. H. W.; Shearer, J. N. H. Adhesive compositions containing alkyl esters of cyanoacrylic acid. U.S. Patent No. 2,794,788, 1957.

21. Vijayalakshmi, V.; Vani, J.; Krishnamurti, N., Alkyl and substituted alkyl 2-cyanoacrylates. Part 1. Synthesis and properties. *Journal of adhesion science and technology* **1990,** *4* (1), 733-750.

22. Raja, P. R., Cyanoacrylate adhesives: A critical review. *Reviews of Adhesion and Adhesives* **2016,** *4* (4), 398-416.

23. Leonard, F.; Kulkarni, R.; Brandes, G.; Nelson, J.; Cameron, J. J., Synthesis and degradation of poly (alkyl α-cyanoacrylates). *Journal of applied polymer science* **1966,** *10* (2), 259-272.

24. https://www.chemspider.com/.

25. Permabond https://www.permabond.com/resource-center/ethyl-

cyanoacrylate/.
https://www.permabond.com/resource-center/ethyl-cyanoacrylate/.

26. Permabond_105
https://www.permabond.com/wp-content/uploads/2016/04/105_TDS.pdf

27. https://www.seguridaddeproductos.cl/actualidad/sernac-se-suma-a-advertencia-sobre-productos-que-contengan-cianoacrilato-utilizados-para-unas-y-pestanas-postizas/.

28. Mattamal, G. J., US FDA perspective on the regulations of medical-grade polymers: cyanoacrylate polymer medical device tissue adhesives. *Expert Review of Medical Devices* **2008,** *5* (1), 41-49.

29. Roque González, R.; López Milhet, A. B.; Pereira Fraga, J. G.; Torres Peña, R.; Guerra Bretaña, R. M.; Barreras González, J., Efectividad del adhesivo tisular Tisuacryl® para el cierre de heridas cutáneas en cirugía laparoscópica. *Revista Cubana de Cirugía* **2011,** *50* (2), 179-186.

30. Tacher, M. A. B.; Pestana, L. M. B.; Bretaña, R. M. G., Eficacia del Tisuacryl en las intervenciones quirúrgicas periodontales. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas* **2006,** *37* (3), 143-146.

31. Ebnesajjad, S.; Landrock, A. H., *Adhesives technology handbook*. William Andrew: 2014.

32. Robertson, F.; Magill, L.; Davidson, C.; Mitchell, H.; Davidson, B., Cyanoacrylate tissue glues for cutaneous wound closure. In *Wound Healing Biomaterials*, Elsevier: 2016; pp 151-168.

33. Wolfe, A.; Aten, A.; Schrock, J., The Use of 2-Octyl Cyanoacrylate Skin Adhesive for Laceration Repair in the Emergency Department. *Clin Dermatol Res J 2* **2017,** *1*, 2.

34. Singer, A. J.; Thode Jr, H. C., A review of the literature on octylcyanoacrylate tissue adhesive. *The American journal of surgery* **2004,** *187* (2), 238-248.

35. Pizzi, A.; Mittal, K., Handbook of adhesive technology. New York: M. Dekker: 2003.

36. Mizrahi, B.; Stefanescu, C. F.; Yang, C.; Lawlor, M. W.; Ko, D.; Langer, R.; Kohane, D. S., Elasticity and safety of alkoxyethyl cyanoacrylate tissue adhesives. *Acta biomaterialia* **2011,** *7* (8), 3150-3157.

37. (a) Loctite_460 https://tdsna.henkel.com/americas/na/adhesives/hnauttds.nsf/web/80AA5145CCB4D8AB882571870000D79A/$File/460-2012NEWREVHS-EN.pdf; (b) Permabond_947 https://www.permabond.com/wp-content/uploads/2016/04/947_TDS.pdf.

38. Galimzyanova, R. Y.; Garifullina, A. R.; Garipov, R. R.; Lisanevich, M. S.; Musin, I. N. In *Application of Adhesives in Cosmetology*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publ: 2020; pp 88-92.

39. Permabond_919 https://www.permabond.com/technical-datasheets/permabond-919/.

40. Pocius, A. V., *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction*. Hanser Publishers Munich, 2012.

41. (a) Hickey, T.; Stewart, U. A.; Jonn, J.; Bobo, J. S. Sterilized cyanoacrylate solutions containing thickeners. 2002; (b) Fink, J. K., *Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. William Andrew: 2017.

42. Wypych, G., *Handbook of plasticizers*. ChemTec Publishing: 2004.

43. McDonnell, P. F.; Lambert, R. J.; Scott, E. P.; Wren, G. M.; McGuinness, M., Cyanoacrylate adhesive compositions for bonding glass. Google Patents: 2003.

44. Okamoto, Y.; Klemarczyk, P. T., Primers for bonding polyolefin substrates with alkyl cyanoacrylate adhesive. *the Journal of Adhesion* **1993,** *40* (2-4), 81-91.

11 Adhesivos sensibles a la presión

11.1 Introducción

Los adhesivos sensibles a la presión (ASP) están compuestos por polímeros o copolímeros viscoeslasticos, como la goma natural o sintética y los polímeros acrílicos, mezclados con algunos aditivos. Ellos recubren la superficie de un soporte, como las cintas plásticas, que se adhieren sobre la superficie de cualquier sustrato rápida y firmemente mediante la aplicación de una fuerza externa ligera, como la presión ejercida por un dedo, y sin la necesidad de la evaporación de un disolvente o una reacción química[1]. Aunque el ASP no es líquido la presión ejercida con el dedo asegura que el pegamento moje la superficie del sustrato. El uso de los ASP evita la manipulación de lí-

quidos peligrosos o la necesidad de garantizar el curado del pegamento. Los ASP se caracterizan por tener en el estado sólido una pegajosidad agresiva y permanente a la temperatura ambiente y poderse pegar y despegar repetidamente. Por su gran pegajosidad no se usa directamente como un sólido sino sobre un soporte en forma de cintas adhesivas para diferentes usos industriales y médicos, etiquetas, y otros productos. La fuerza cohesiva del ASP es suficientemente alta como para que al despegarlo la ruptura de la unión sea adhesiva; de modo que, en la superficie del sustrato no quedan residuos del pegamento. Esto se aprecia claramente en la figura 11.1.

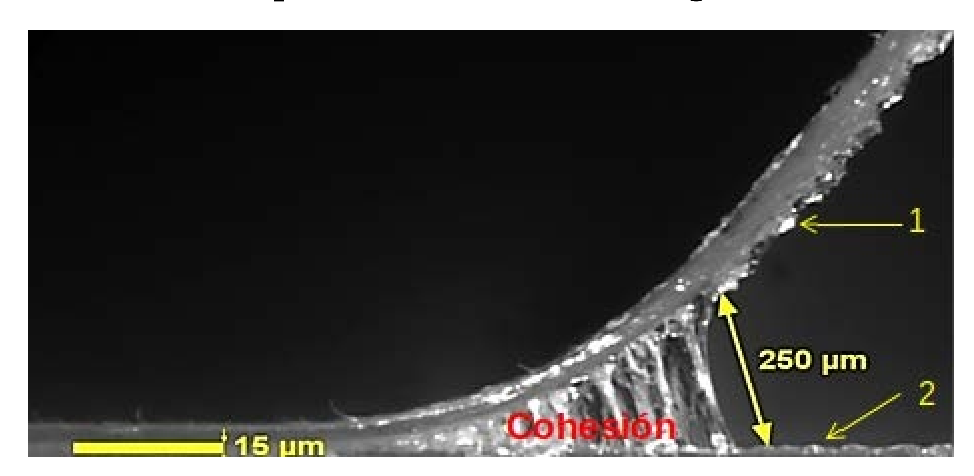


Fig. 11.1 Pelado de un adhesivo sensible a la presión. 1 el adhesivo queda en la cinta, 2 no quedan residuos del ASP en la superficie del objeto

Su primera aplicación data del siglo XIX y fue en la producción del esparadrapo. En la década de 1920 comenzó la producción industrial de la *cinta de enmascarar* (masking tape) y más tarde la de *cintas adhesivas de celofán* (*Scotch Tape*). Los primeos ASP se prepararon a partir del caucho, que se sigue empleando aún. En los años 1950 se introdujeron los polímeros acrílicos y en los 60 los copolímeros en bloques sintéticos. La mayoría de la producción de ASP se oferta como cintas adhesivas y etiquetas. El desarrollo de los ASP está vinculado principalmente a las patentes (más de 140 mil).

La fabricación de las cintas adhesivas requiere que el ASP se adhiera fuertemente a una de las caras de la cinta soporte y débilmente a la otra, de modo que después de enrollarla se pueda desenrollar fácilmente. Para lograrlo es necesario que ambas caras tengan una energía superficial diferente, la primera alta y la segunda baja. La figura 11.2 ilustra la estructura de una cinta adhesiva. La cinta de soporte

se recubre por una cara con un *imprimador*, que presenta al ASP una energía superficial alta, al que se adhiere el ASP y por la otra, se recubre con una capa liberadora, que presenta al ASP una energía superficial baja, a la que se adhiere débilmente.

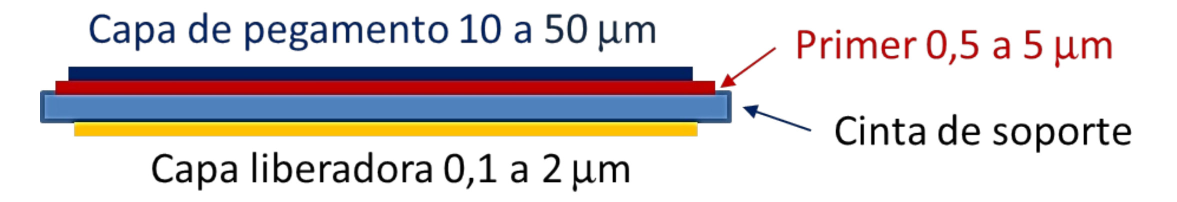


Fig. 11.2 Construcción de una cinta adhesiva. Primer = imprimador

En dependencia de la naturaleza de la cinta de soporte y el ASP la fabricación de la cinta adhesiva se puede simplificar si:

1. El ASP se adhiere mal al soporte. Solo es necesario el uso de un *imprimador* que se una bien al soporte y que permita además que ASP se adhiera a él.
2. El ASP se adhiere bien al soporte. Solo es necesario recubrir la otra superficie del soporte con una capa liberadora.

Entre los soportes se encuentran: el acetato de celulosa; el polipropileno y el PVC.

La capa liberadora está formada principalmente por siliconas, polímeros ramificados con cadenas alquílicas largas y polímeros fluorados.

El *imprimador* facilita la unión entre el adhesivo y la cinta soporte. En muchos casos es posible sustituir el *imprimador* por un tratamiento de la superficie de la cinta de soporte con una descarga de corona o con una llama. El *imprimador* puede contener en ocasiones un agente reticulante que difunde a la capa del adhesivo.



Esquema 11.I Procedimiento de producción de cintas adhesivas de la firma Tesa[2]

El esquema 11.I ilustra la producción de una cinta de poli(propileno) portadora de un adhesivo producido a partir de la goma natural. En este caso el poli(propileno) es sometido a un tratamiento corona y se le aplica además un *imprimador*.

Además de en las cintas adhesivas los ASP se emplean en películas y etiquetas. La idoneidad de un ASP para un fin determinado depende del balance que se alcance entre sus fuerzas adhesiva y cohesiva. La figura 11.3 ilustra tal relación.

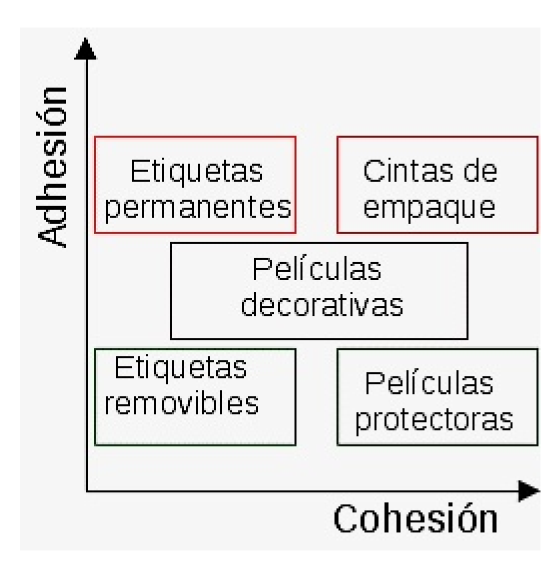


Fig. 11.3 Áreas de uso de los ASP de acuerdo a sus fuerzas de adhesión y cohesión[1].

11.2 Tipos de adhesivos sensibles a la presión

Los polímeros que más se emplean en la fabricación de ASP son: 1) los copolímeros del estireno con butadieno y con isopreno como gomas sintéticas 2) el pol(isopreno) como goma natural y 3) los poli(acrilatos de alquilo) y copolímeros. También se emplean en menor cantidad siliconas, poli(isobutileno), poli(olefinas), co(estireno-butadieno), poli(vinil eteres alquilicos) y poli(uretanos)[3].

La pegajosidad de los ASP puede desarrollarse por medio de formulaciones o ser inherente al polímero empleado. Los ASP fabricados con caucho o con copolímeros en bloques requieren la adición de sustancias de masa molecular baja, agentes adherentes (*tackifier*) que le dan la pegajosidad deseada a la mezcla, mientras que, los preparados con copolímeros acrílicos no, ellos tienen una pegajosidad inherente.

La pegajosidad está vinculada a la T_g (ver epigrafe 2.8) de los ASP. Por encima de la T_g se incrementa la movilidad molecular y aparecen la coalescencia, la pegajosidad (tackiness) y la elasticidad tipo goma.[4]

11.2.1 Agentes adherentes (*tackifier*)

Estas sustancias se adicionan a los ASP para incrementar su agarre instantáneo al sustrato, conocido como *tack* y deben ser compatibles con los polímeros a los que se agregan. La adición del tackifier se realiza por encima del 40 % de la masa total del adhesivo con el objetivo de alcanzar un balance adecuado entre su adhesión y cohesión en dependencia de la aplicación a la que se destine. El tackifier produce un decremento del módulo y un incremento de la T_g, a diferencia de los plastificantes que la disminuyen. Una característica importante es que incrementan la adhesión a los sustratos que poseen una energía superficial baja y son, por tanto, difíciles de adherir.

El tackifier se caracteriza por tener una masa molecular baja, entre 300 y 2 000, y una T_g por encima de la temperatura ambiente.

Los tackifiers son productos naturales, colofonias y politerpenos, o sintéticos, provenientes de las fracciones C 5 y C 9 del petróleo.

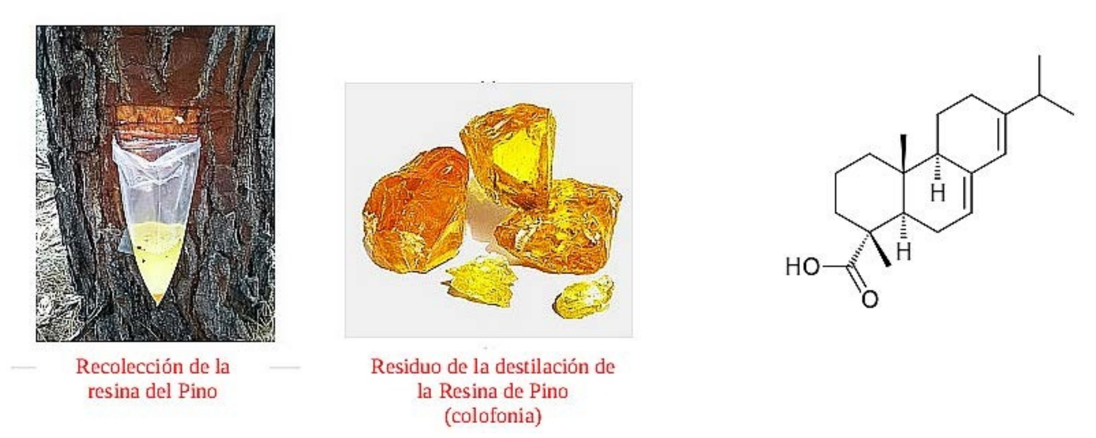


Fig. 11.4 Obtención de colofonia y su componente principal, el ácido abiético.

La colofonia es un residuo sólido de la resina obtenida de los pinos y otras plantas después de eliminar los terpenos líquidos. La figura 11.4 muestra un pino a cuya corteza se le ha realizado un corte para recoger la resina que exuda; la colofonia y la fórmula del ácido abiético, uno de sus principales componentes, que presenta un gran poder como disolvente de muchos polímeros, producto de sus tres anillos fusionados, y mejora la adhesión a muchas superficies por la presencia del grupo ácido[5]

Los politerpenos se preparan por la polimerización de los terpenos, obtenidos principalmente de los cítricos y también como productos derivados del proceso de obtención de la colofonia.

El poli (β-pineno) se produce por la polimerización catiónica del β-pineno[6].

$$\left[-CH_2- \langle\text{ciclohexeno}\rangle -C(CH_3)_2- \right]_n$$

Poly(β–pinene)

Las resinas C 5 se producen a partir de la mezcla de los monómeros piperileno, isopreno y metil-2-buteno, los dos últimos en pequeñas cantidades, mediante una polimerización catiónica usando un catalizador de Friedel-Craft.

Las resinas aromáticas C9 se producen por la polimerización cationica de la mezcla de los monómeros: indeno, metil indeno, estireno, α-metil estireno, vinil tolueno. Por su estructura aromática se prefiere

como tackifier de las formulaciones que emplean copolímeros del estireno y el butadieno.

11.3 Formulaciones de adhesivos sensibles a la presión

11.3.1 Gomas sintéticas

Los productos empleados son copolímeros del estireno con el butadieno o el isopreno.

11.3.1.1. Adhesivos de copolímeros al azar de estireno y butadieno

Los copolímeros del estireno y el butadieno al azar se obtienen por polimerización radicálica en disolución o en emulsión. Se emplea principalmente para la fabricación de neumáticos. El copolímero empleado para los ASP se produce como un latex con una composición de estireno superior (50–70 %). En comparación con la goma natural, estos copolímeros presentan mayor resistencia a la temperatura, pero inferior resistencia, resiliencia y propiedades a temperaturas bajas. De ahí que para mejorar las propiedades del ASP se formulen mezclas del copolímero con goma natural[7]. Los ASP preparados con los copolímeros estireno-butadieno emplean preferentemente como agentes de pegajosidad los ésteres de la colofonia y las resinas del β-pineno. Se usan en la confección de etiquetas y calcomanías[8]. xxxx

11.3.1.2 Adhesivos de copolímeros en bloques de isopreno y estireno

Los copolímeros en bloques del estireno y el isopreno se obtienen por polimerización aníonica.

Los ASP preparados con los copolímeros del estireno y el isopreno tiene un tack superior al de sus homólogos con butadieno.

El copolímero posee una masa molecular del orden de 10^5 y un contenido de poliestireno entre 15 y 30 %, en masa.

11.3.2 Adhesivos de poliisopreno o goma natural

La goma natural (GN), obtenida del árbol del caucho (como la *Hevea brasiliensis,* ver figura 11.3), es el poli(cis-isopreno) (PIP), que puede obtenerse también sintéticamente por la polimerización radicalica del isopreno:

La GN era la base de los primeros ASP. La presencia del doble enlace en la unidad estructural da lugar a dos tipos de reacciones indeseadas: las que tornan amarillo el polímero y las que lo reticulan. Si bien las primeras se aminoran con la adición de un antioxidante, la vía escogida para evadir los efectos indeseados fue el desarrollo de nuevos ASP carentes de tales deficiencias[9].

La GN está disponible como latex natural que se procesa para obtener el PIP como materia prima para la producción de los ASP. Una de las vías es la preparación del "*crepe pálido*" según el esquema 11.II.

Con este material se puede formular un ASP que, por ejemplo, contenga[8]:

Crepe palido molinado	100 partes
Politerpeno (M_W 750)	90 "
Antioxidante	2 "
Heptano	350 "



Esquema 11.II Procesamiento de la goma natural



Fig. 11.3 Plantación de árboles *Hevea brasiliensis.*

Los ASP basados en la GN tienen a su favor el costo de producción bajo y la buena adherencia a multilples superficies que incluyen los plásticos de energía superficial baja, como el poli(etileno) y el poli(propileno). Sin embargo, no son apropiados para las aplicaciones en exteriores debido a la poca resistencia química, la degradación a temperaturas superiores a 65 °C y la resistencia baja a los rayos UV. Además, son susceptibles a la oxidación, lo que provoca su oscurecimiento, la perdida de adherencia y el desarrollo de la fragilidad.

11.3.3 Adhesivos de polímeros acrílicos

Los polímeros acrílicos permiten superar los problemas presentados por los ASP formulados con GN. Los adhesivos acrílicos sensibles a la presión (AASP) se pueden formular con un amplio rango de propiedades adhesivas y cohesivas. Ellos pueden mostrar excelentes desempeños tanto con alta adhesión (pelado) y pobre resistencia a las temperaturas elevadas, como con baja adhesión (pelado) y magnifico comportamiento a temperaturas elevadas[1].

Los adhesivos acrílicos sensibles a la presión (AASP) son copolímeros que combinan en sus cadenas monómeros "*suaves*" (Tg baja), "*duros*" (Tg alta) y funcionales (de alta polaridad). Sirvan de ejemplo los monómeros que se muestran en la tabla 11.1. La Tg es el parámetro principal para la selección de la materia prima con la que se elabora el AASP[1].

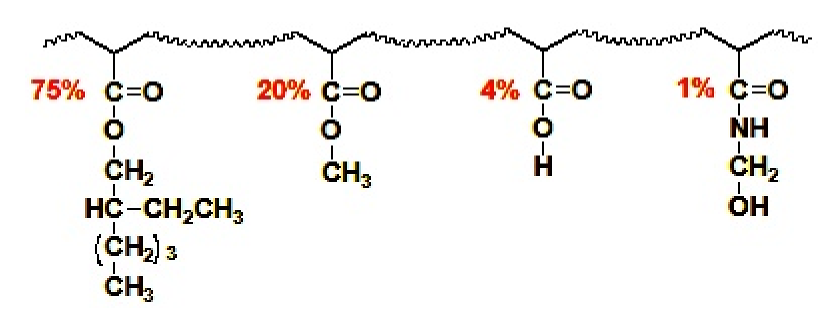
Tabla 11.1 *Monómeros importantes para la obtención de ASP acrílicos*

Monómeros		T_g del polímero (ºC)	Momento dipolo (D)
Monómeros blandos			
Acrilato de n-butilo		- 54	1.67
Acrilato de 2-etil hexilo		-70	1,96
Monómeros duros			
Acrilato de metilo		10	1.67
Acetato de vinilo		30	1.79
Acrilato de terbutilo		43	2.29
Estireno		100	1.23
Monómeros polares			
Ácido acrílico	O, OH	106	1.95
Acril amida	O, NH_2	188	3.65

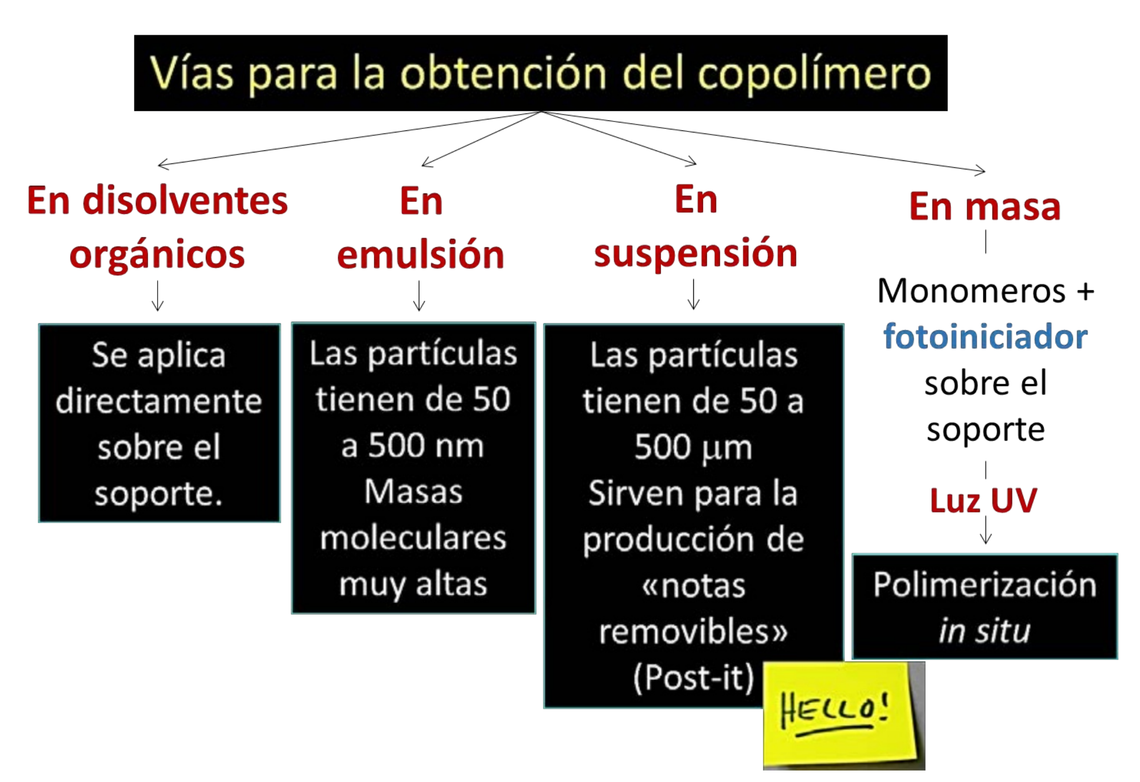
Monómeros		T_g del polímero (ºC)	Momento dipolo (D)
Acrilo nitrilo	N≡—//	97	4,10

Valores del momento dipole en negro: CRC Handbook of Chemistry and Physics[10]. Valores en rojo: calculados por L. A. Montero. Gaussian, método PBE0|[PBE0|cc-pVTZ].

La presencia del ácido acrílico, u otro monómero polar, es determinante porque incrementa la fuerza cohesiva del copolímero[1]. Una composición típica para un ASP de uso general incluye 4 comonómeros: acrilato de 2-etil hexilo, acetato de vinilo, ácido acrílico y acril n-metilol amida[8].



El acrilato de 2-etil hexilo, con una cadena alquílica larga, contribuye con una T_g baja (-70 ºC); el acetato de vinilo (T_g= 30 ºC), de cadena lateral corta, permite ajustar las características reológicas del material al contribuir a la T_g del copolímero con un valor más alto y el ácido acrílico y la acril n-metilol amida mejoran la adhesividad y las propiedades mecánicas del AASP.



Esquema 11.III La obtención de los copolímeros que forman los AASP

Los copolímeros se pueden obtener por diferentes vías, como se muestra en el esquema 11.III. En las tres primeras, las disoluciones o los sistemas heterogéneos se depositan sobre la cinta de soporte, que se seca posteriormente, mientras que, en el último caso, en la cinta se deposita el monómero que se polimeriza *in situ* por la luz UV.

La tendencia a favorecer los procesos que no dañan el medio ambiente justifica la exclusión de los sistemas que emplean disolventes orgánicos. El uso de la polimerización por la luz UV y de los AASP de fundido en caliente (*hot melt*) permiten incrementar la velocidad de producción al eliminar el paso de secado del disolvente orgánico o del agua de la emulsión[1]. Para mejorar las propiedades mecánicas se induce la reticulación parcial del copolímero.

11.4 La reticulación de los copolímeros

La obtención de buenos resultados con los AASP requiere que el copolímero tenga una energía de cohesión alta.

En la medida en que disminuye la masa molecular de un polímero, disminuye también su cohesión como consecuencia de la disminución del entrelazamiento de los segmentos de sus cadenas[1]. En las aplicaciones que necesitan que el AASP tenga buenas propiedades

mecánicas y térmicas el problema se soluciona mediante la reticulación del copolímero, que se logra por la reacción de los grupos funcionales del monómero o por los radicales generados por UV o haces electrónicos.

El grado de reticulación optimo es algo superior al punto de gelación; de modo que, la fracción insoluble del copolímero es alrededor del 50-70 %.[11]

La reticulación se puede realizar mediante: a) reacciones que involucran los grupos funcionales del copolímero o b) reacciones radicálicas relacionadas con la abstracción de átomos de H lábiles.

a) **la reacción de los grupos funcionales del monómero**

Los grupos ácidos del copolímero pueden reticular con el auxilio de iones metálicos multivalentes como los de Zr, Ti y Al entre otros. Un ejemplo es la reticulación provocada por el acetilacetonato de Zr:[11]

Otra vía para la reticulación es la utilización de polímeros de derivados de la acrilamida como la N-metilol acrilamida[12]:

Además, pueden emplearse también aminas multifuncionales que forman enlaces iónicos con los grupos ácidos.

b) los radicales generados por UV o por haces electrónicos. Los radicales polímericos pueden formarse por las radiaciones que provocan la abstracción de un $H^{\bullet}$ situado en la posición α de la unidad estruc-

tural, un carbono terciario de un sustituyente o una secuencia CH_2-CH_2, como los marcados en rojo en la figura 11.3.

La generación de los radicales libres en los átomos de C permite la formación posterior de los enlaces covalentes C-C responsables de la reticulación.

Fig. 11.3 En rojo los átomos de hidrógenos lábiles que pueden ser abstraidos por las radiaciones UV o los haces electrónicos.

La luz UV requiere del empleo de un fotosensibilizador para generar los radicales $C^{\bullet}$. Los más comunes son la benzofenona y sus derivados, que si se convierten en un acrilato pueden incorporarse al AASP. Un ejemplo es el uso de la 4- acriloiloxidietoxi -4-clorobenzofenona[13].

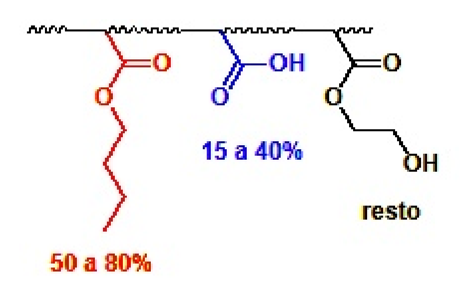
Los copolímeros obtenidos a partir del acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA), el acetato de vinilo (Vac) y el ácido acrílico (AA), y con diferentes contenidos de metacrilato de 2-hridroxietilo (HEMA) y 4-acriloiloxidietoxi-4-clorobenzofenona reticulan por la acción de la luz UV y la eficiencia del proceso se favorece por la presencia del HEMA.

11.5 Los AASP solubles en agua

El mercado de las etiquetas está dominado por los AASP solubles en agua[14].

Estos AASP son copolímeros formados por un éster alquílico con una cadena de C_4 a C_{12}, un ácido carboxílico vinílico y un acrilato hidroxialquílico. También pueden emplearse algunos monómeros vinílicos como el metacrilato de metilo y el acetato de vinilo. El tipo de monómero y su proporción se escogen de manera que se obtenga un pegamento con una T_g, una polaridad y una energía superficial apropiada para el tipo de superficie al que se quiere adherir. Los copolímeros tienen una fracción importante de un monómero con una T_g baja. La T_g del copolímero debe ser < -20 °C (por lo general entre -40 y -80 °C)

Un ejemplo es el copolímero formado por el acrilato de butilo, el ácido acrílico y el acrilato de 2-hidroxietilo:



Los polímeros acrílicos con T_g baja son ASP con una pegajosidad inherente. En la Tabla 11.2 se muestran algunos monómeros acrílicos cuyos polímeros presentan una T_g entre -80 ºC y -54 ºC y aportan la pegajosidad al adhesivo.

Los ácidos carboxílicos vinílicos aumentan la cohesividad y la T_g del copolímero, le aportan solubilidad en agua y mejoran la adhesividad a las superficies polares como las de los metales y el vidrio.

Los metacrilatos y los acrilatos hidroxialquílicos le proporcionan la solubilidad en agua al copolímero.

La selección de los monómeros para la preparación de un AASP con fines determinados debe conducir a un balance adecuado de tres factores: la pegajosidad, la adhesividad y la cohesividad.

Tabla 11.2 Monómeros generadores de pegajosidad empleados para la fabricación de los AASP solubles en agua y la T_g de los polímeros[4]

Acrilatos	T_g (ºC)	Ácidos carboxílicos vinílicos	T_g (ºC)	(Met)acrilatos de alquilo	T_g (ºC)
Acr. de octilo	-80	Ac. β-acryloyloxypropionic	-10	Acr. de 2-hidroxietilo	-15
Acr. de 2-etilhexilo	-75	Ac. acrílico	+106	Acr. de 2-hidroxipropilo	-7
Acr. de isooctilo	-70	Ac. vinilfosfónico	+137	Met. de 2-hidroxipropilo	+73
Acr. de isononilo	-58	Ac. metacrílico	+228		
Acr. de hexilo	-57				
Acr. de butilo	-54		+		

El uso de un acrilato de C_8H_{17} con diferentes ramificaciones influirá contrariamente sobre la T_g y la adhesión, como se aprecia en el esquema[4]:

C=O, O, $(CH_2)_7$, CH_3

C=O, O, CH_2, $CH-CH_3$, $(CH_2)_4$, CH_3

C=O, O, CH_2, $CH-CH_2CH_3$, $(CH_2)_3$, CH_3

Tg disminuye

Adhesión aumenta

11.6 Aplicaciones

Los ASP tienen múltiples aplicaciones que pueden ser de carácter permanente o temporal en dependencia del balance entre las características elásticas y viscosas del material.

La figura 11.4 exhibe algunos productos que portan un ASP.

Como ejemplo de ASP permanente se tienen las etiquetas de seguridad (figura 11.4a).

Los ASP de carácter temporal se usan en medicina para la aplicación de vendajes y otros fines (figura 11.4b).

En la industria automovilística se emplea la cinta de enmascarar (*masking tape*, figura 11.4c), con la que se cubren las áreas que no deben pintarse y que se retiran sin dejar rastro del pegamento cuando se termina de pintar.

También se emplean películas adhesivas protectoras (de color blanco en la foto, figura 11.4d) para el almacenamiento de los autos nuevos.

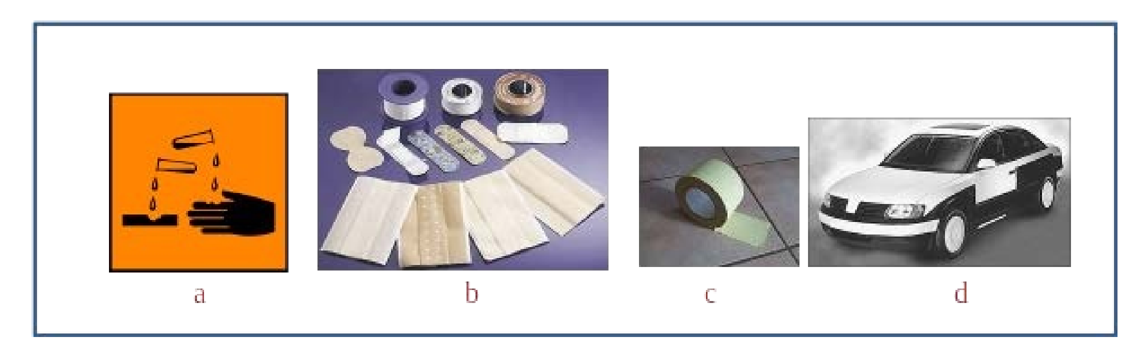


Fig. 11.4 Aplicaciones de los pegamentos sensibles a la presión: a) etiqueta de seguridad, b) usos médicos, c) cinta de enmascarar y d) películas para la protección de los autos nuevos

La tabla 11.2 resume las aplicaciones de los ASP.

Tabla 11.2 *Aplicaciones de los Adhesivos Sensibles a la Presión*[1]

Anuncios	Cintas de oficina	Cintas para pañales	Etiquetas automotrices	Parches transdérmicos	Sellos postales
Baldosas	Cintas de sellado de espuma	Cintas de enmascarar	Etiquetas de papel	Películas de ventana	Señales de transito
Vendajes adhesivos	Cintas eléctricas	Cintas para primeros auxilios	Etiquetas de películas	Películas decorativas	Señales de vehículos
Cintas casera	Cintas médicas	Cintas quirúrgicas	Interruptores de membrana	Películas protectoras	Sobres
Cintas de embalaje	Cintas multipropósito	Discos abrasivos	“*Note pads*”	Placas de identificación	

11.7 Otros ASP

11.7.1 Adhesivos de copolímeros al azar de siloxano de dimetilo y siloxano de difenilo.

Los polisiloxanos, conocidos también como siliconas, tienen las propiedades de una goma muy flexible. Su estructura es:

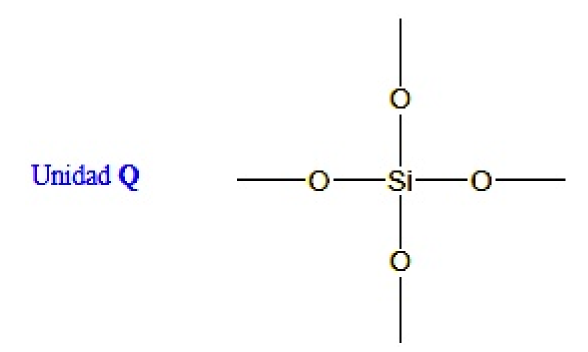
$$Cl-SiR_2-Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} Cl-SiR_2-OH + HO-SiR_2-OH \xrightarrow[-HCl]{-H_2O} *\!-\!\left[O-SiR_2\right]_n\!-\!*$$

En los más comunes, poli(dimetilsiloxano), R= $-CH_3$. También se introducen unidades repetidas con R = -Ph, poli(dimetil-difenil siloxano), que incrementan la T_g del copolímero.

Los ASP del tipo silicona requieren la presencia de un tackifier especial, un material vidrioso formado por dos tipos de unidades[15]:

Unidad M $\quad -O-Si(CH_3)_3$

- La llamada M que tiene un grupo funcional trimetisililoxi
- La denominada Q que es un grupo tetrafuncional.



La masa molecular de la resina MQ es, preferentemente, menor que 5 000 y su estructura es[9]:

Estructura de la resina MQ

La silicona tiene una tensión superficial muy baja, 20 mN/m, solo 1,5 mN/m más que el poli(tetrafluoroetileno) por lo que puede mojar y adherirse a la superficie del resto de los polímeros, que tienen tensiones superficiales superiores (ver tabla 3.2, capítulo 3). Así, los ASP del tipo silicona se unen a cualquier sustrato y son efectivos en un rango de temperaturas de -73 °C a más de 250 °C.

El costo elevado de producción es el inconveniente fundamental para las ampliaciones de los ASP de siliconas. Por lo general se emplean en cintas especializadas para temperaturas por encima de los 150°C, que no resisten los adhesivos orgánicos, o para temperaturas muy bajas, como las soportadas por las cintas de los congeladores. Son resistentes a la acción de los ácidos y las bases, las radiaciones UV y al ataque biológico (hongos, moho). En combinación con el teflón se producen cintas adaptables que se usan en aplicaciones eléctricas donde se necesite un buen aislamiento y resistencia al calor.

11.7.2 Adhesivos de goma butílica; polisobutileno y éteres vinílicos

La goma butílica es un copolímero del isobutileno con una composición baja de isopreno (0,8 a 2 moles %).

La presencia de dobles enlaces en las cadenas del copolímero permite su reticulación y así mejorar la cohesividad del copolímero. Los ASP preparados con la goma butílica emplean como tackifiers las resinas C 5. Las cintas de soporte son de polietileno o PVC y se usan

principalmente como cubierta anticorrosiva de tuberías conductoras de gas y aceite.

El poli(isobutileno) utilizado como ASP es una mezcla de fracciones de diferentes masas moleculares[1]. Una de alta masa molecular (10^5 a 10^6) y otra de baja masa molecular que actúa como plastificante y ayuda al mojado de la superficie del sustrato al que se aplica. Los tackifiers que se le adicionan son las resinas de C 5 y los politerpenos.

Las mezclas de poli(éteres vinil alquílicos) más usadas son las del poli(éter vinil etílico) y el poli(éter vinil isobutílico). Aquí se emplean también, con los mismos fines, las mezclas de los polímeros de masa molecular alta y baja. Por ejemplo, mezclas de poli(éter vinil isobutílico) de MW = 100 000; 40 000 y 10 000.

R: metilo, etilo o isobutilo

Los polímeros poseen una permeabilidad alta a la humedad lo que favorece su uso en productos médicos por la comodidad que brindan a los pacientes durante la fijación prolongada a la piel.

Bibliografía

1. Dunn, D. J., *Adhesives and sealants: technology, applications and markets*. iSmithers Rapra Publishing: 2003.

2. Frihart, C. R.; Lorenz, L. F., Protein adhesives. In *Handbook of adhesive technology*, CRC Press: 2017; pp 145-175.

3. Cantor, A. S.; Menon, V. P., Pressure-Sensitive Adhesives. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **2002**.

4. Benedek, I., *Pressure-Sensitive Design, Theoretical Aspects*. CRC Press: 2006.

5. Paul, C.; Chaudhury, M.; Pocius, A., Hot Melt Adhesives, Chapter 15. Elsevier Science BV, the Netherlands: 2002; p 711.

6. Belgacem, M. N.; Gandini, A., *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier: 2011.

7. Harris, R. L.; Goble, P. H., Polymercaptans for curing epoxy resins and method of preparation thereof. Google Patents: 1978.

8. Skeist, I., *Handbook of adhesives*. Chapman & Hall, New Yorl: 1990.

9. Pocius, A. V., *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction.* Hanser Publishers Munich, 2012.

10. Lide, D. R.; Haynes, W. M., *CRC handbook of chemistry and physics*. CD-ROM Version 2010 2010; Vol. 9.

11. Czech, Z., Synthesis and cross-linking of acrylic PSA systems. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2007,** *21* (7), 625-635.

12. Benedek, I., *Developments In Pressure-Sensitive Products*. CRC Press: Boca Raton, FL 2006.

13. HYUN-SUNG DO, Y.-J. P., HYUN-JOONG KIM J. , Preparation and adhesion performance of UV-crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives. *Adhesion Sci. Technol.* **2006,** *20* (13), 1529-1545.

14. Creton, C., Pressure-sensitive adhesives: an introductory course. *MRS bulletin* **2003,** *28* (6), 434-439.

15. Everaerts, A. I.; Clemens, L. M., Pressure sensitive adhesives. In *Adhesion Science and Engineering*, Elsevier: 2002; pp 465-534.

12 Adhesivos estructurales. Poliuretanos

12.1 Introducción

Los pegamentos de poliuretanos (PU) se producen con composiciones variadas que no se basan en el uso de diferentes aditivos sino en que los polímeros pueden obtenerse con distintas estructuras que pueden combinar la presencia de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y diferentes grupos como esteres, éteres, amidas, urea y alofanatos.

Se caracterizan por su buena estabilidad hidrolítica y su excelente rendimiento a temperaturas bajas. Aunque sus resultados son inferiores a los obtenidos por los pegamentos epoxídicos muy reticulados o los adhesivos anaeróbicos sus formulaciones se aplican a sistemas tanto rígidos como flexibles.

Se usan para unir diversos sustratos como goma, plásticos, metales, madera, vidrio y cerámicas. Se destaca su aplicación en la fabricación de las estructuras de madera dentro del campo de las construcciones y en la unión de diferentes piezas plásticas en la industria automovilística

12.2 Adhesivos de poliuretano

Los pegamentos de PU se basan en la policondensación de los diisocianatos con los dialcoholes o compuestos análogos con funcionalidad igual o mayor que dos.

Los diisociantos pueden se aromáticos y alifáticos. Los primeros son los más empleados y entre ellos los de difenilmetano y tolueno:

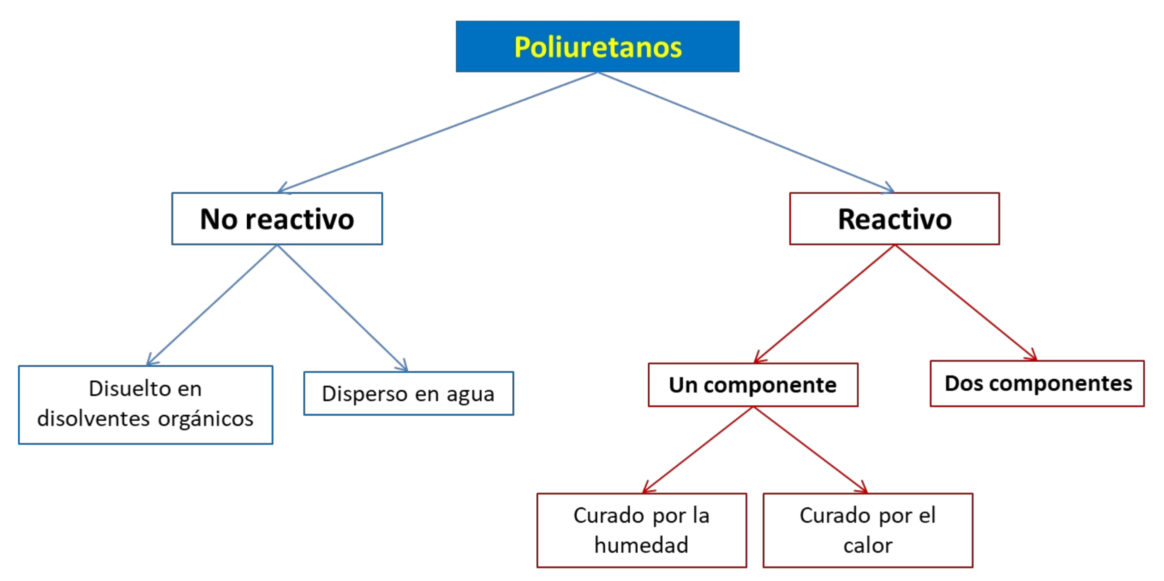
Los di-isociantos alifáticos se emplean menos por ser más costosos. Los más utilizados son los diisociantos de exametileno y de isoforona:

Como compuestos portadores de los grupos OH se usan el etilen glicol (f = 2) o un glicol de cadena corta que actúan como extensores de cadena y la glicerina (f > 2) que funciona como agente reticulante. La reticulación es importante para evitar el deslizamiento o flujo del polímero al actuar como adhesivo estructural.

También se emplean polioles poliméricos como los poliéteres producidos por la polimerización radicálica de los óxidos de etileno y propileno:

$$\text{(óxido de etileno)} \xrightarrow{\text{Polimerización radicálica}} HO{-}\left[\overset{H_2}{C}{-}\overset{H_2}{C}{-}O\right]_n{-}\overset{H_2}{C}{-}\overset{H_2}{C}{-}OH$$

o los óxidos de butileno y tetrahidrofurano y los poliesteres-polioles sintetizados de manera análoga a los poliésteres. Pueden obtenerse a partir de diferentes monómeros entre los que se destaca la adipamida:



Esquema 11.IV Tipos de adhesivos de poliuretanos

Los tipos de pegamentos de PU se muestran en el esquema 11.IV

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + H_2N{-}C(=O){-}(CH_2)_4{-}C(=O){-}NH_2 \longrightarrow$$

$$HO{-}\left(\overset{H_2}{C}\right)_2{-}O{-}\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\left(\overset{H_2}{C}\right)_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\left(\overset{H_2}{C}\right)_2\right)_n{-}OH + n\,H_2O$$

Hay dos tipos de adhesivos que se ofertan comercialmente:

Rígidos. Se producen con poliéster-polioles y se caracterizan por tener muy buena adhesividad con valores altos de resistencia, módulo y dureza.

Flexibles. Se producen con polieter-polioles. Tienen un módulo bajo y buenas propiedades a temperaturas bajas. Se usan mucho como sellantes.

12.2.1 Adhesivos no reactivos

Los PUs utilizados para la preparación de adhesivos no reactivos se obtienen por la reacción de un poliéster diol de masa molecular alta con un diisocianato. La estequiometria se ajusta para que las cadenas del polímero terminen en –OH. El PU disuelto en un disolvente orgánico se aplica a las superficies de los sustratos que se unirán y se espera a que el disolvente se evapore. Después se unen las superficies y se presionan.

Las dispersiones acuosas se utilizan principalmente en las industrias del calzado (unión de cuero, tela, caucho y plástico) y la producción de automóviles (unión de paneles interiores, tapicería y revestimientos) dada su fuerte adhesión y su resistencia a la humedad. Se emplea también en la construcción, la carpintería, el embalaje (unión de cartón, papel y plástico) y las confecciones textiles.

12.2.2 Adhesivos reactivos de dos partes

Estas formulaciones son las más empleadas para las aplicaciones estructurales. Curan rápidamente a la temperatura ambiente y la fortaleza de la unión se puede incrementar mediante un postcurado a una temperatura mayor. Requieren un control preciso de las cantidades de cada parte.

La medida de la fortaleza de la unión de solape de dos sustratos de aluminio con pegamentos de PU de dos partes es de 6,9 a 13,8 MPa para la prueba de cizalla (valores que disminuyen a temperatura altas) y de 5,3 a 10,5 kN/m para la prueba de pelado[1].

Los componentes de los adhesivos de PU de dos partes son:

- Parte A: isocianatos o poliisocianatos

Además de los diisociantos mostrados antes se usan isocinatos con más de dos grupos reactivos como el metilen difenil diisocianato.

En esta parte o en la B se pueden incluir los materiales de relleno.

- Parte B: sustancias que producen la polimerización

Contiene los compuestos que reaccionan con los diisociantos como son los polioles y las poliaminas y producen el curado del adhesivo; incluye también el relleno y el catalizador.

Entre los polioles se tienen el etilen glicol, la glicerina y los polieteres de masa molecular promedio en número entre 500 y 3 000.

Entre las poliaminas las más empleadas son las alifáticas etilen, propilen y hexametilen diaminas

y las diaminas aromáticas 2,4 diisocianato de tolueno y bis(4-isofenil isocianto)metano

En dependencia del uso que se dará al adhesivo se pueden incluir rellenos en las formulaciones. Entre otros el carbonato de calcio, la sílice, las micro esferas de vidrio, el polietileno, el polipropileno y el estireno.

El curado del pegamento se puede acelerar con el empleo de catalizadores entre los que se encuentran las aminas terciarias y los carbo-

xilatos de alquil estaño, por ejemplo la dimetil ciclohexil amina y el dilaureato de dibutil estaño

El curado de la resina

La estructura química de la capa del adhesivo curado no es simplemente la de un poliuretano. Es en realidad una mezcla de unidades repetidas de uretano, urea, alofanatos, biuret e isocianuratos que se producen porque los grupos isociantos libres no reaccionan solamente con los –OH.

La formación de unidades estructurales de urea tiene su origen en la reacción de los grupos isocianatos con el agua:

$$2\sim N{=}C{=}O + H_2O \longrightarrow \sim NH{-}C({=}O){-}NH\sim + CO_2$$

Si se empleó una mezcla de dioles y diaminas para el curado se formaran más unida des estructurales de urea de acuerdo a:

$$2\sim N{=}C{=}O + H_2N{-}\bullet{-}NH_2 \longrightarrow \sim NH{-}C({=}O){-}NH{-}\bullet{-}NH{-}C({=}O){-}NH\sim$$

De hecho si se empleara solo la diamina se obtendría una poliurea.

Las unidades de alofanatos se forman por la reacción del enlace N-H de la unidad estructural del uretano con los grupos isocianatos

Similarmente las unidades de biuret se forman por la reacción del N-H de la unidad estructural de la urea con un grupo isocianato

Los isocianuratos se forman por la trimerización de los grupos iso-ciantos según:

Una condición necesaria para el uso de los pegamentos de PU es que el polímero reticule durante el curado. Hay dos vías para su ocurrencia:

1. Que haya un exceso de isocianato para que haya grupos que puedan reaccionar con los grupos uretanos del polímero y formar las unidades estructurales de alofanatos que reticulan.
2. Que se empleen polioles o isocianatos multifuncionales[2].

12.2.3 Adhesivos reactivos de un parte

Se emplean como adhesivos y sellantes. El curado puede producirse tanto a T elevada como a T ambiente

El curado a T ambiente se produce por la reacción del isocianato libre con la humedad que genera unidades estructurales de urea y libera dióxido de carbono, como se vio en el epígrafe anterior.

El adhesivo contiene la mezcla de un PU líquido terminado en isocianato y un prepolímero de masa molecular alta que contenga pocos residuos de isocianto. Los prepolímeros se preparan por la reacción de un exceso de isocianto con un poliéster poliol o un polieter poliol de masa molecular alta.

El curado se produce por la reacción del agua atmosférica con los grupos isociantos libres y su velocidad puede incrementarse por la adición de agua. Si el prepolímero tiene una $f>2$ la película del polímero reticula.

El curado a T alta se produce en un sistema compuesto por la sustancia portadora de grupos OH y un isocianato polifuncional que tenga los grupos isocianatos bloqueados. El calentamiento produce la liberación del bloqueador y el curado por la reacción de los isocianatos libres con los OH.

Donde AH puede ser la caprolactama, el 3,5-dimetilpirazol o un fenol. El desbloqueo se produce entre 120 y 160 °C[3].

Un ejemplo es el bloque del diisocianto de isoforona con el fenol[4].

12.3 Aplicaciones

Los pegamentos poliuretanicos tienen una diversidad de aplicaciones como consecuencia del diapazon de estructuras químicas que pueden producirse al obtener los adhesivos y determinan sus popiedades.

Las mayores aplicaciones de los pegamentos están vinculadas a:

1 La industria automotriz

Se utilizan en la producción de automóviles, camiones y otros vehículos para unir piezas de metal y vidrio como en el montaje del parabrisas (figura 12.1) y para pegar piezas plásticas.



Fig. 12.1 Secuencia de fotos durante el montaje del parabrisas de un auto

2. La construcción

Son ideales para unir materiales como madera, concreto, cerámica y metal en la construcción de estructuras, muebles y elementos decorativos. La figura 12.2 muestra la sustitución del cemento por un adhesivo de PU para pegar bloques.

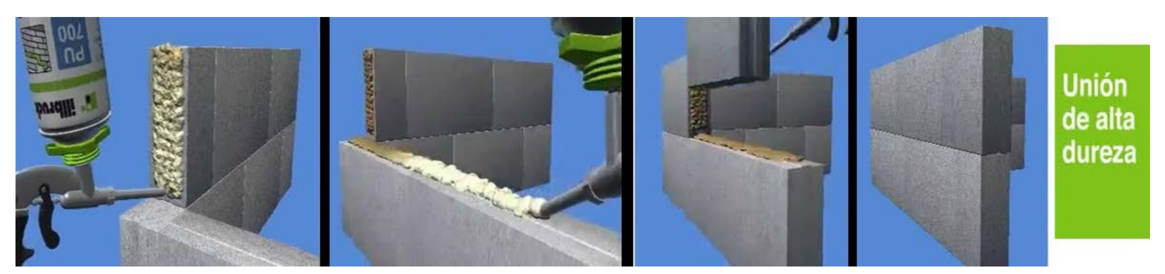


Fig. 12.2 Unión de los bloques de construcción con pegamento de PU (Trempco illbruck)

3. La fabricación de los muebles.

Se utilizan para unir piezas de madera, laminados, tapicería y otros materiales.

4. La industria del calzado.

Son fundamentales para unir las suelas, los talones, los forros y otros componentes en la fabricación del calzado.

5. La industria del embalaje.

Se utilizan para unir materiales de embalaje como cartón, plástico y papel en la fabricación de cajas, envases y embalajes especiales.

6. Las reparaciones en el hogar.

Son útiles para reparar objetos de diferente naturaleza y superficies dañadas en el hogar, el jardín o el taller, ya que ofrecen una unión fuerte y duradera.

Bibliografía

1. Pocius, A. V., *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction*. Hanser Publishers Munich, 2012.

2. Dunn, D., *Update on engineering and structural adhesives*. Smithers Rapra: 2010.

3. Ulrich, H., Polyurethanes. *Encyclopedia of polymer science and technology* **2002,** *4.*

4. Kothandaraman, H.; Nasar, A. S.; Lakshmi, R. K., Synthesis and thermal dissociation of phenol- and naphthol-blocked diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* **1994,** *53* (1), 31-38.

Sobre el autor



Ricardo Martínez Sánchez (7 de febrero de 1946-), ORCID https://orcid.org/0000-0003-1543-8569 Regla, La Habana, Cuba. Licenciado en Química (1968), Doctor en Ciencias Químicas (Ph D, 1975), Doctor en Ciencias (1992). Profesor Emérito de la Universidad de La Habana (2014), Profesor Titular del IMRE. Ha recibido numerosos premios como investigador-docente en la Universidad de La Habana. En cuatro ocasiones recibió el Premio Nacional de la Academia de Ciencias de Cuba (2004, 2005, 2008 y 2013). Ha sido Distinción Especial del Ministro de Educación Superior en dos ocasiones por los resultados en la investigación. Recibió el Premio Nacional de Química en 2012. Ostenta las Medallas Frank País de primero y segundo grado y la Carlos J. Finlay. Profesor jubilado en 2016 y reincorporado el mismo año a la actividad académica e investigativa. Es Conferencista del Departamento de Química-Física y del Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales IMRE, e imparte en ambos las asignaturas de Polímeros. Evaluador de propuestas de premio y programas científicos. Es Experto del Programa Nacional de Ciencias Básicas.

El libro "Adhesivos : Importancia en la industria, la investigación y el desarrollo de nuevos productos" se terminó de editar por la Editorial Universitaria, el 5 de mayo de 2024, se utilizó la tipografía Georgia 10-14 y Verdana 12-24.

Este libro está dedicado a la enseñanza de los adhesivos dentro de la carrera de licenciatura en química. Presenta los aspectos fundamentales de esta materia con un enfoque químico y no pretende ser un compendio de todos los adhesivos existentes. Se presentan algunos de los adhesivos que endurecen por procesos físicos y otros que lo hacen por reacciones químicas, como los del tipo epoxi, acrílicos y poliuretanos.

En su contenido se incluyen dos capítulos que sirven de apoyo al tema principal. Uno dedicado a los aspectos básicos de los polímeros y otro a la tensión superficial.

A través de estas páginas, se busca brindar a los estudiantes de química una base sólida en el conocimiento de los adhesivos, sus propiedades y aplicaciones en diversos campos.